

**PRÄPARATIVE UND STRUKTURCHEMISCHE
UNTERSUCHUNGEN AN MERCURIO-ONIUM-
KOMPLEXEN**

von
Klaus Köhler
aus
Bayreuth

1973

1974 № 89



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548408_0024

PRÄPARATIVE UND STRUKTURCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN MERCURIO-ONIUM- KOMPLEXEN

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt

von

Klaus Köhler

aus

Bayreuth

Als Dissertation genehmigt von der

Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg

PRÄPARATIVE UND STRUKTURELLE
UNTERSUCHUNGEN AN MERCURIO-ORNIUM-
KOMPLEXEN

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades



Tag der mündlichen Prüfung: 18. 12. 1973

Dekan : Universitätsprofessor Dr. J. Christiansen
1. Berichterstatter : Universitätsprofessor Dr. D. Breitinger
2. Berichterstatter : Universitätsprofessor Dr. K. Brodersen

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1970 bis Dezember 1973 am Institut für Anorganische Chemie I der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg angefertigt.

Herrn Professor Dr. D. Brei t i n g e r danke ich für die wissenschaftliche Anleitung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Professor Dr. K. Bro d e r s e n danke ich für das mir stets entgegengebrachte Vertrauen.

Bei Herrn Priv.-Doz. Dr. G. Th i e l e möchte ich mich herzlich für die wertvollen Diskussionen bei der Bearbeitung des röntgenographischen Teils der Arbeit bedanken.

Den Herren Dr. G. L i e h r, Dipl.Chem. D. M e s s e r, Dipl.Chem. U. K r i s t e n, Dipl.Chem. J. Z ü r b i g, Dipl.Chem. G. P a j o n k danke ich für ausgeführte Messungen.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

Zusammenfassung	1
A. Einleitung	4
I. Metallo-Komplexe	4
I. 1. Definition	4
I. 2. Voraussetzungen zur Bildung von Metallo-Komplexen	5
I. 3. Eignung von Quecksilber als Metallo-Ligand	6
II. Kurzer Überblick über bekannte Metallo-Komplexe des Quecksilbers mit Chalkogenen bzw. Halogenen und Pseudohalogenen als Zentralanionen	8
II. 1. Einkernige Metallo-Komplexe	8
II. 2. Koordinationspolymere Metallo-Komplexe	9
III. Problemstellung	12
B. Allgemeiner Teil - Ergebnisse	14
I. Mercurio-chalkonium - Komplexe	14
I. 1. Koordinationspolymere Komplexe des Typs $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3] \text{F}_2$ (Ch = S, Se)	14
I. 1. 1. Umsetzung von Quecksilber (I)-fluorid mit Schwefel, Selen und Tellur	14
I. 1. 2. Betrachtungen zum Reaktionsmechanismus	16
I. 1. 3. Strukturbeschreibung von $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3] \text{F}_2$ (Ch = S, Se) ...	18
I. 1. 4. Schwingungsspektrometrische Untersuchung von $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3] \text{F}_2$ (Ch = S, Se)	20
I. 2. Umsetzungsprodukte von $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3] \text{F}_2$ (Ch = S, Se) mit Lewissäuren.....	23

I. 2. 1.	Präparationsverfahren	23
I. 2. 2.	Röntgenographische Charakterisierung	24
I. 2. 3.	Schwingungsspektrometrische Untersuchung	25
I. 2. 3. 1.	Schwingungsspektren von $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3](\text{BF}_4)_2$ (Ch = S, Se)	25
I. 2. 3. 2.	Schwingungsspektren von $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3](\text{SbF}_6)_2$ (Ch = S, Se)	29
I. 3.	Koordinationspolymere Komplexe des Typs $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3]\text{MF}_6$ (Ch = S, Se, Te ; M = Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Nb)	30
I. 3. 1.	Darstellungsmethoden	32
I. 3. 2.	Röntgenographischer Vergleich der Verbindungen	33
I. 3. 3.	Schwingungsspektrometrische Untersuchung	40
I. 3. 3. 1.	Anionen - Teilspektren	40
I. 3. 3. 2.	Kationen - Teilspektren	46
I. 3. 3. 2. 1.	Trimercurio-disulfonium - Komplexe	47
I. 3. 3. 2. 2.	Trimercurio-diselenonium - Komplexe	49
I. 3. 3. 2. 3.	Trimercurio-ditelluronium - Komplexe	51
I. 3. 3. 3.	Vergleichende Betrachtung der Schwingungsspektren von $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3]\text{MF}_6$	53
I. 4.	Eigenschaften und chemisches Verhalten von Ver- bindungen der Formel $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3]\text{X}_2$ (Ch = S, Se ; X = F, BF_4 , SbF_6) bzw. $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3]\text{MF}_6$ (Ch = S, Se, Te)	60
I. 5.	Koordinationspolymere Oxonium-Komplexe des Typs $[\text{O}_2\text{Hg}_3]\text{X}$ (X = SO_4 , SeO_4 , CrO_4)	61
I. 5. 1.	Eigenschaften und Strukturbeschreibung	61
I. 5. 2.	Schwingungsspektren	63
I. 6.	Untersuchungen an einem einkernigen, zweischaligen Oxonium-Komplex der Zusammensetzung $\text{O}(\text{HgI})_2(\text{HgOH})\text{X}$ (X = ClO_4 , BF_4)	68

I. 6. 1.	Darstellung und Eigenschaften	69
I. 6. 2.	Strukturuntersuchung am $O(HgJ)_2(HgOH)ClO_4$	70
I. 6. 2. 1.	Elementarzelle und Raumgruppe	70
I. 6. 2. 2.	Strukturbestimmung mit Daten von einem automa- tischen Vierkreisdiffraktometer	71
I. 6. 2. 3.	Absorptionskorrektur auf empirischer Grundlage ...	73
I. 6. 2. 4.	Beschreibung der Struktur	75
I. 6. 2. 5.	Diskussion und Vergleich der Struktur mit anderen Mercurio-oxonium - Komplexen	78
I. 6. 3.	Zuordnungsversuch der Schwingungsspektren	84
II.	Mercurio-jodonium - Komplexe	91
II. 1.	Komplexe der Zusammensetzung $(HgJ)_2MF_6$ (M = Ti, Zr, Sn)	91
II. 1. 1.	Darstellung	91
II. 1. 2.	Strukturbestimmung an $(HgJ)_2TiF_6$	92
II. 1. 2. 1.	Elementarzelle und Raumgruppe	94
II. 1. 2. 2.	Strukturbestimmung mit geschätzten Filmdaten	95
II. 1. 2. 3.	Strukturbestimmung mit Daten von einem automa- tischen Vierkreisdiffraktometer	98
II. 1. 2. 4.	Beschreibung der Struktur	99
II. 1. 3.	Schwingungsspektrometrische Untersuchungen	108
II. 1. 3. 1.	Schwingungsspektren der Anionen	113
II. 1. 3. 2.	Schwingungsspektren des Kations	115
II. 2.	Komplexe der Zusammensetzung $(HgJ)X$ (X = NO_3 , BF_4)	119
II. 2. 1.	Darstellung	119
II. 2. 2.	Röntgenographische Untersuchung von $(HgJ)NO_3$...	120
II. 2. 3.	Schwingungsspektren von $(HgJ)X$ (X = NO_3 , BF_4) .	121
II. 3.	Chemisches Verhalten und Eigenschaften von Jodonium - Komplexen	124

III.	Umsetzungsprodukte im System $\text{Hg}^{2+} / \text{J}^- / \text{F}^-$ bzw. $\text{Hg}^{2+} / \text{J}^- / \text{SO}_4^{2-}$	126
III. 1.	Das System $\text{Hg}^{2+} / \text{J}^- / \text{F}^-$	126
III. 1. 1.	Darstellung und Eigenschaften von $\text{Hg}_6\text{J}_5\text{F}_7$	126
III. 1. 2.	Röntgenographische Untersuchung	126
III. 1. 3.	Schwingungsspektren	127
III. 2.	Das System $\text{Hg}^{2+} / \text{J}^- / \text{SO}_4^{2-}$	128
III. 2. 1.	Darstellung und Eigenschaften von $\text{Hg}_2\text{J}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	128
III. 2. 2.	Röntgenographische Untersuchung	128
III. 2. 3.	Schwingungsspektren	129
IV.	Mercurio-cyanonium - Komplexe des Formeltyps $(\text{HgCN})_n \text{X}^{n-}$ ($\text{X} = \text{TiF}_6^{2-}, \text{SnF}_6^{2-}, \text{NO}_3^-$)	131
IV. 1.	Darstellungsmethode	131
IV. 2.	Eigenschaften und chemisches Verhalten	131
IV. 3.	Röntgenographische Charakterisierung von $(\text{HgCN})_2\text{TiF}_6$	132
IV. 4.	Schwingungsspektrometrische Untersuchungen	132
C.	Experimenteller Teil	138
I.	Mercurio-chalkonium - Komplexe	138
I. 1.	Darstellung von $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3]\text{F}_2$ ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$)	138
I. 2.	Darstellung von $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3]\text{X}_2$ ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{X} = \text{BF}_4, \text{SbF}_6$)	138
I. 3.	Darstellung von $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3]\text{MF}_6$ ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Nb}$)	139
I. 4.	Darstellung von $[\text{O}_2\text{Hg}_3]\text{X}$ ($\text{X} = \text{SO}_4, \text{SeO}_4, \text{CrO}_4$)	140
I. 5.	Darstellung von $\text{O}(\text{HgI})_2(\text{HgOH})\text{X}$ ($\text{X} = \text{ClO}_4, \text{BF}_4$)	140

I. 6.	Analysen der Chalkonium - Komplexe	141
I. 6. 1.	Analysenergebnisse	143
II.	Mercurio-jodonium - Komplexe	144
II. 1.	Darstellung von $(\text{HgJ})_2 \text{MF}_6$ (M = Ti, Zr, Sn) ...	144
II. 2.	Darstellung von $(\text{HgJ}) \text{X}$ (X = NO_3 , BF_4)	145
II. 3.	Darstellung von $\text{Hg}_6\text{J}_5\text{F}_7$	146
II. 4.	Darstellung von $\text{Hg}_2\text{J}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	146
II. 5.	Analysen der Jodonium - Komplexe	147
II. 5. 1.	Analysenergebnisse	147
III.	Mercurio- cyanonium - Komplexe	148
III. 1.	Darstellung von $(\text{HgCN})_2 \text{MF}_6$ (M = Ti, Sn) und $(\text{HgCN}) \text{NO}_3$	148
III. 2.	Analysen der Cyanonium - Komplexe	148
III. 2. 1.	Analysenergebnisse	149
IV.	Aufnahme der Schwingungsspektren	149
V.	Röntgenographische Untersuchungen	150
V. 1.	Pulveraufnahmen	150
V. 2.	Einkristallaufnahmen	166
V. 3.	Bestimmung der relativen Intensitäten	167
V. 4.	Tabellen der Strukturfaktoren	167
V. 5.	Durchführung der Berechnungen	183
Literaturverzeichnis		185

ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen von systematischen Untersuchungen an Mercurio-onium - Komplexen wurden Mercurio-sulfonium-, -selenonium-, -telluronium-, -jodonium- und -cyanonium - Komplexe synthetisiert und spektrometrisch sowie röntgenographisch untersucht.

Anknüpfend an frühere Arbeiten (46) wurden die Umsetzungen von Hg_2F_2 mit Chalkogenen studiert. Auf diesem Wege werden die isotypen Verbindungen $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3]\text{F}_2$ (Ch = S, Se) erhalten. Für Ch = Te wird offensichtlich nach Aussage des Schwingungsspektrums TeF_5^- in das Gitter eingebaut. Dieses TeF_5^- - Anion wird durch eine Lewis - Säure - Basen - Reaktion aus TeF_4 und Fluorid gebildet. Die anderen Chalkogentetrafluoride sind unter diesen Bedingungen zu schwache Fluoridakzeptoren. Die Bildung von ChF_4 wurde exemplarisch für SF_4 durch IR - Spektrometrie der gasförmigen Reaktionsprodukte indirekt nachgewiesen; unter den vorgegebenen Bedingungen findet man Hydrolyseprodukte von SF_4 , nämlich SOF_2 und SO_2 .

Strukturmerkmal von $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3]\text{F}_2$ (Ch = S, Se) sind verknüpfte ChHg_3 -Pyramiden, wobei die Fluoratome die Umgebung des Quecksilbers zu einer verzerrt oktaedrischen, effektiven Koordination ergänzen.

Die Umsetzung von $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3]\text{F}_2$ mit Lewissäuren gelingt nur bei den starken Fluoridakzeptoren BF_3 und SbF_5 ; es resultiert $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3](\text{BF}_4)_2$ bzw. $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3](\text{SbF}_6)_2$, für die ein Schichtkation $\infty [\text{ChHg}_{3/2}]^+$ angenommen werden kann. Signifikant ist die Verschiebung der Chalkogen-Quecksilber-Valenzschwingungen zu höheren Frequenzen im Vergleich zu $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3]\text{F}_2$; als Grund für diese Frequenzverschiebung kann eine nur noch geringe Koordination des komplexen Anions an Quecksilber und da-

mit eine Verstärkung der Hg-Ch-Bindung diskutiert werden.

Durch Umsetzungen von H_2Ch bzw. $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ mit Lösungen von Hg^{2+} und MF_6^{2-} (in 40 % HF) wurde eine zu $[\text{S}_2\text{Hg}_3]\text{SiF}_6$ isotype Verbindungsreihe $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3]\text{MF}_6$ (Ch = S, Se, Te) erhalten. Aus Schwingungsspektren und Röntgenpulverdiagrammen werden systematische Zusammenhänge zwischen Bindungswinkeln Hg - Ch - Hg bzw. Elementarzellenabmessungen und der Art des Chalkogens und des Anions abgeleitet. Für die Librationen der MF_6^{2-} - Anionen in einem Potentialfeld der Symmetrie C_2 konnten die Potentialbarrieren berechnet werden.

Nach Überlegungen zur Bildung und Stabilität von Metallo-Komplexen sollten weiche Pearson-Basen als anionische Zentralatome bevorzugt sein. Zur Darstellung von Halonium-Komplexen wurden deshalb Lösungen von Hg^{2+} und MF_6^{2-} in Flußsäure mit der weichen Base J^- umgesetzt; dabei erhält man die isotypen Verbindungen $(\text{HgJ})_2\text{MF}_6$ (M = Ti, Sn, Zr), deren Struktur für M = Ti röntgenographisch aufgeklärt wurde. Kennzeichnendes Strukturelement sind eindimensionale Ketten $\frac{1}{\infty}[\text{JHg}_{2/2}]^+$, die über die komplexen Hexafluorometallat-Ionen in verschiedener Weise verknüpft sind. Faktorgruppenanalyse und Berechnungen in einem einfachen Valenzkraftfeld (SVFF) stützen die schwingungsspektrometrische Bandenzuordnung; außerdem werden strukturechemische Vergleiche zwischen $[\text{JHg}_{2/2}]^+ = [\text{HgJ}]^+$ und dem isoelektronischen AuJ angestellt.

Derartige Quecksilber-Jod - Ketten treten nach Aussagen von Schwingungsspektren auch in $(\text{HgJ})\text{X}$ (X = NO_3 , BF_4) auf.

Demgegenüber müssen Umsetzungsprodukte in den Systemen $\text{Hg}^{2+}/\text{J}^-/\text{F}^-$ und $\text{Hg}^{2+}/\text{J}^-/\text{SO}_4^{2-}$ anders aufgebaut sein; das Auftreten terminaler -Hg-J - Gruppierungen ist wahrscheinlich.

Überraschenderweise kann aus Lösungen von HgO und HgJ_2 in verdünnter Chlor(VII)-säure ein einkerniger, zweischaliger Oxonium-Komplex der Zusammensetzung $\text{O}(\text{HgJ})_2(\text{HgOH})\text{ClO}_4$ synthetisiert werden, bei dem als charakteristische Baugruppe ein planares Bisjodomercurio-hydroxomercurio-oxonium-Kation vorliegt, wie eine vollständige Röntgenstrukturanalyse beweist. Unter Berücksichtigung der isotypen Verbindung $\text{O}(\text{HgJ})_2(\text{HgOH})\text{BF}_4$ wurden unter Annahme von C_{2v} -Symmetrie für das Kation die Schwingungsspektren diskutiert. Zuordnungshilfe bot das Schwingungsverhalten der koordinationspolymeren Oxonium-Komplexe $[\text{O}_2\text{Hg}_3]\text{X}$ ($\text{X} = \text{SO}_4, \text{CrO}_4, \text{SeO}_4$).

Ausgehend von dem für die bisher beschriebenen Spezies verwendeten Darstellungsprinzip - Quecksilber(II)-Salz + Chalkogenid bzw. Jodid im Unterschluß - konnten Mercurio-cyanonium-Komplexe $(\text{HgCN})_2\text{MF}_6$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Sn}$) und das bereits auf anderem Weg synthetisierte $(\text{HgCN})\text{NO}_3$ hergestellt werden. Orientierende Untersuchungen an $(\text{HgCN})_2\text{MF}_6$ legen das Auftreten von eindimensionalen Ketten $\infty \left[(\text{CN})\text{Hg}_{2/2} \right]^+$ der Symmetrie $\text{C}_{\infty v}$ oder $\text{D}_{\infty h}$ nahe, was für $(\text{HgCN})\text{NO}_3$ durch eine in der Literatur beschriebene Strukturanalyse bereits gesichert ist.

A. EINLEITUNG

I. Metallo - Komplexe

I. 1. Definition (1, 2)

Bei ternären Verbindungen unterscheidet man grundsätzlich zwischen zwei verschiedenen Formeltypen; die Acido-Komplexe $K(1)_m [K(2)_n A_p]$ ($p > n$) sind durch ein kationisches Zentralatom K und anionische Liganden A charakterisiert, während bei Metallo-Komplexen $[K_m A(1)_p] A(2)_q$ ($m \geq p$) Anionen als Zentralatome und Kationen als Liganden fungieren.

Die Bindungskräfte $K(1) - A$ und $K(2) - A$ bzw. $K - A(1)$ und $K - A(2)$ können verschieden groß sein, so daß dadurch die Kristallstruktur und das chemische Verhalten wesentlich mitbestimmt wird. Bei ungefähr gleichgroßen Bindungskräften bilden sich typische Mischkristalle, bei großen Unterschieden typische Komplexsalze; der Übergang ist fließend.

Da die Bindung an Kationen über Hybridorbitale erfolgt, resultieren Koordinationszahlen von mindestens zwei. Diese Koordinationsverhältnisse können bei Metallo-Komplexen auf verschiedene Weise verifiziert werden:

- a) der Metallo-Ligand knüpft Bindungen zu weiteren gleichartigen Zentralanionen unter Ausbildung koordinationspolymerer Metallo-Komplexe;
- b) der Metallo-Ligand lagert einen vom Zentralanion verschiedenen, anionischen, einzähligen Liganden an, wobei ein zweischaliger, ein-kerniger Metallo-Komplex entsteht.

Diese Überlegungen basieren auf der Tatsache, daß in allen bekannten Metallo-Komplexen der Metallo-Ligand eine Koordinationszahl von mindestens zwei besitzt.

I. 2. Voraussetzungen zur Bildung von Metallo-Komplexen (1, 2, 3)

Zur Ausbildung eines Metallo-Komplexes müssen seitens der Komplexbausteine bestimmte Voraussetzungen erfüllt sein:

- a) Am Zentralanion müssen geringe Energiedifferenzen der Elektronenzustände in den äußeren Schalen Elektronenanregung und Hybridisierung und damit hohe Koordinationszahlen ermöglichen. Dies ist der Fall bei Anionen mit großer Polarisierbarkeit, und damit zusammenhängenden, niedrigen, effektiven Kernladungszahlen oder hohen Abschirmkonstanten, sowie niedrigen Elektronenaffinitäten (4).
- b) Als Metallo-Liganden eignen sich nur Kationen mit niedrigen, charakteristischen Koordinationszahlen, da, gemäß der Definition, die Koordinationszahlen der Liganden kleiner oder gleich der der Zentralatome sein müssen und außerdem Liganden aus räumlichen Gründen nur in besonderen Fällen zu mehr als zwei Koordinationspolyedern gehören.

Diese Forderung erfüllen am besten niedrig geladene Kationen mit abgeschlossenen Elektronenschalen der Konfiguration $(n-1) d^{10}$ und $(n-1) d^{10} ns^2$, zum Beispiel Silber (I) und vor allem Quecksilber (II), aber auch Zink (II), Cadmium (II), Blei (II), Indium (I) sowie Thallium (I).

Voraussetzung für niedrige, charakteristische Koordinationszahlen der Metallo-Liganden sind niedrige Werte der Anregungsenergien für die Übergänge $(n-1) d^{10} \longrightarrow (n-1) d^9 ns$ oder hohe Werte für $ns \longrightarrow np$. Zusätzlich ermöglichen es hohe Polarisierbarkeiten der Liganden, die, mit höheren Koordinationszahlen des Zentralions verbundene, positive Formalladung abzuschwächen.

Auf Grund von experimentellen Daten kommt Lieser (3) zu dem Schluß, daß als Metallo-Liganden allgemein Kationen in Frage kommen, für die der Quotient $(E_J - E_H) / E_H > 0,3$ ist (E_J = Ionisierungsenergie, E_H = Hydrationsenergie), da in wäßriger Lösung hinsichtlich der Kationen zwei Konkurrenzreaktionen ablaufen: Entweder geht das Kation mit einem polarisierbaren Anion eine homöopolare Bindung ein (= Komplexbildung) oder es erfolgt Hydratation.

Zusammenfassend kann als Regel festgestellt werden, daß sich im Sinne des Pearson'schen HSAB-Konzepts (5) weiche Säuren als Liganden und weiche Basen als Zentralatome in besonderem Maße als Komponenten von Metallo-Komplexen eignen; es muß jedoch in diesem Zusammenhang auf die relative Ausnahmestellung des Oxidions hingewiesen werden, welches mit Quecksilber eine Vielzahl stabiler Metallo-Komplexe bildet.

I. 3. Eignung von Quecksilber als Metallo-Ligand

Die Eignung von Quecksilber als Metallo-Ligand wird durch eine umfangreiche Reihe von Arbeiten dokumentiert (1, 2, 6, 7, 8) (vgl. auch A II), die insbesondere darauf hinweisen, daß Quecksilber eine ausgeprägte Neigung zeigt, lineare, zweifache, charakteristische Koordination anzunehmen, während die effektiven Koordinationszahlen zwischen zwei und sechs schwanken.

Orgel und Dunitz versuchen, dieses Koordinationsverhalten mit Hilfe der Kristallfeld-Theorie plausibel zu machen (9, 10). Wegen des relativ geringen Energieunterschieds zwischen den besetzten d-Bahnfunktionen und der unbesetzten s-Funktion (5d, 6s für Hg (II)) ist eine weitgehende Hybridisierung der d_{z^2} - und s-Funktionen erlaubt; da-

bei entstehen zwei Hybridorbitale, die jeweils mit den ursprünglich im d_{z^2} -Orbital befindlichen Elektronenpaar besetzt werden können. In Abhängigkeit davon, welcher der beiden Zustände besetzt wird, entsteht entweder ein ringförmiger Bereich von Elektronendichte in der xy -Ebene, so daß sich Liganden nur in der $(+)z$ - oder $(-)z$ -Richtung gut nähern können, oder ein Bereich hoher Elektronendichte in der $(+)z$, $(-)z$ -Richtung, so daß Ligandenannäherung im wesentlichen nur in der xy -Ebene möglich ist. Im ersten Fall können die Verhältnisse als gestauchtes, im zweiten als gestrecktes Koordinationspolyeder beschrieben werden.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß Bindungen in Metallo-Komplexen als kovalent anzusehen sind, wobei die positive Ladung am Quecksilber abgeschwächt wird (formal als Hg^+ zu betrachten), ist jedoch die vorliegende Kristallfeld-Beschreibung unzureichend. Nach Vorstellungen Nyholms (11) kann bei formal einfach positiv geladenen Kationen der II-B-Gruppe ein Übergang $ns \longrightarrow np$ erfolgen, wobei ein sp -Hybridsystem entsteht. Während bei Zn^+ und Cd^+ die Anregungsenergien für $ns \longrightarrow np$ so niedrig liegen, daß leicht sp^2 - bzw. sp^3 -Hybridorbitale realisiert werden, ist offensichtlich bei Hg^+ wegen höherer Anregungsenergie eine sp -Hybridfunktion günstiger, die kovalente Bindung zweier Liganden in kollinearere Anordnung ermöglicht.

II. Kurzer Überblick über bekannte Metallo-Komplexe des Quecksilbers mit Chalkogenen bzw. Halogenen und Pseudohalogenen als Zentralanionen.

II. 1. Einkernige Metallo-Komplexe

Durch Publikationen gesichert erscheint nur die Existenz von Komplexen mit Chalkogen als Zentralion. Im Quecksilber-oxid-cyanid $\text{O}(\text{HgCN})_2$ begegnet man dem seltenen Fall von tetraedrischer effektiver Koordination des Quecksilbers (12, 13); typisch ist jedoch, wie in allen folgenden Verbindungen, die charakteristische Koordinationszahl zwei. Über Bismethylquecksilberoxid (14, 15, 16) bzw. -sulfid (15) liegen eingehende schwingungsspektrometrische Studien mit teilweise widersprüchlichen Aussagen vor.

Die Koordinationszahl drei am Chalkogen findet man bei Trismethylmercurio-oxonium und -sulfonium Salzen. Die Theorie der vollständigen Hybridisierung läßt für beide Verbindungen pyramidale Anordnung am Chalkogenatom erwarten, jedoch weisen schwingungsspektrometrische Untersuchungen (14, 16, 17) darauf hin, daß am Sauerstoff die Anordnung der Liganden planar sein sollte; zur Erklärung werden Doppelbindungsanteile der Quecksilber - Sauerstoff - Bindung diskutiert.

Vollständige Röntgenstrukturanalysen an Trichloromercurio-oxoniumchlorid $[\text{O}(\text{HgCl})_3]\text{Cl}$ beschreiben ebenfalls die lokale Symmetrie des Sauerstoffs mit D_{3h} (18, 19). Spätere Untersuchungen von K. Auri-villius auf Basis von Röntgen- und Neutronenbeugungsmessungen zeigen, daß das Oxonium-Ion die Gestalt einer sehr flachen Pyramide hat, mit einem Hg-O-Hg - Winkel von 118° (20).

Die Existenz von einkernigen Halonium-Komplexen konnte bisher nicht

bewiesen werden; erwähnenswert ist jedoch das durch NMR- und schwingungsspektrometrische Daten unlängst charakterisierte Bis-methylmercurio-cyanonium-nitrat (21), mit wahrscheinlich kollinearer Anordnung aller schweren Atome.

II. 2. Koordinationspolymere Metallo-Komplexe

Man unterscheidet:

1.) Das extrakomplexe Anion tritt in Polarisationswechselwirkung zum koordinationspolymeren Kation; dabei erreicht der Metallo-Ligand eine höhere, effektive Koordination mit der Konsequenz, daß die kovalente $K_m - A(1)_p$ - Bindung geschwächt wird. Verifiziert ist dieses Bauprinzip bei Chalkonium-Komplexen des Typs $[Ch_2Hg_3]X_2$, wobei Ch = Chalkogen und X ein einfach geladenes Atomanion ist (z.B. Cl, Br, J) (22, 23, 24).

2.) Die extrakomplexen Anionen zeigen höchstens schwache Wechselwirkung mit dem koordinationspolymeren Kation, so daß charakteristische und effektive Koordination des Metallo-Liganden im wesentlichen gleich sind. Folglich tritt auch keine Schwächung der $K_m - A(1)_p$ - Bindung auf. Bisherige Untersuchungen deuten an, daß offensichtlich komplexe Anionen nicht zu wesentlicher Koordination am Quecksilber befähigt sind. In Mercurio-chalkonium-Komplexen liegt dann oft das Kation ${}^2_{\infty} [Ch Hg_{3/2}]^+$ vor, also eine zweidimensionale Schichtstruktur (25, 26, 27), wie zum Beispiel in den Verbindungen $[S_2Hg_3]SiF_6$ oder $[O_2Hg_3]X$ ($X = SO_4, SeO_4, CrO_4$).

Ein anderes Strukturmotiv findet man in den basischen Chloraten (V) bzw. Bromaten (V) des Quecksilbers der Zusammensetzung $Hg(OH)XO_3$. Der zentrale Sauerstoff des Kations ist ebenfalls dreibindig, jedoch liegt hier das Kation ${}^1_{\infty} [Hg(OH)]^+$ vor; die dritte Koordinationsstelle des

Sauerstoffs ist mit einem Wasserstoffatom besetzt, welches eine zweidimensionale Verknüpfung nicht zuläßt (28, 29). Das gleiche Verknüpfungsprinzip finden R. Ribar et al. im basischen Quecksilbernitrat $\text{Hg}(\text{OH})\text{NO}_3$ (30).

Eine Art Mischung der beiden aufgezeigten Strukturmerkmale liegt im basischen Quecksilberchlorat (VII) $\text{Hg}_5\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{ClO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_x$ vor; unendliche, gewinkelte Quecksilber-Sauerstoff - Ketten, wie in (28, 29, 30), sind an jedem zweiten Sauerstoffatom über Quecksilber zu einer Doppelkette verknüpft (31).

Von H. Puff werden noch weitere Chalkogenverbindungen (z. B. $\text{S}_2\text{Hg}_3\text{SO}_4$, $\text{Se}_2\text{Hg}_3\text{SO}_4$, $\text{S}_2\text{Hg}_3(\text{ClO}_4)_2$) charakterisiert, deren Formulierung als Metallo-Komplexe plausibel erscheint, jedoch fehlen jegliche strukturellen Betrachtungen (32).

Obwohl es Anhaltspunkte für die Existenz koordinationspolymerer Halonium-Komplexe gibt - H. Morse beschreibt die Verbindungen Hg X NO_3 bzw. $\text{Hg Ag}_2\text{X}_2(\text{NO}_3)_2$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{J}$) (33) -, waren diese bisher nicht Gegenstand näherer Untersuchungen. Erste Strukturdiskussionen an Hand schwingungsspektrometrischer Vergleiche von $(\text{HgJ})_2\text{MF}_6$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Sn}$) mit Gold(I)-jodid, wurden kürzlich publiziert (34).

Wesentlich umfangreichere Kenntnisse ergeben sich auf dem Sektor der Pseudohalonium-Komplexe. Gillespie et al. isolierten aus Lösungen von Quecksilber (II)-cyanid in wasserfreiem Fluorwasserstoff in Gegenwart der entsprechenden Lewissäuren die Salze $(\text{HgCN})\text{AsF}_6$ bzw. $(\text{HgCN})\text{BF}_4$, die infrarotspektrometrisch vermessen wurden (35). Mahon und Britton finden in $(\text{HgCN})\text{NO}_3$ lineare (36) und in $[\text{HgAg}(\text{CN})_6]_2\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nahezu lineare (37), unendliche Metall-Cyanid - Ketten wie sie im AuCN (128) vorliegen, während die von

Cooney und Hall diskutierten Schwingungsspektren von $\text{HgX}(\text{CH}_3\text{COO})$ ($\text{X} = \text{CN}, \text{SCN}$) eine Formulierung als Metallo-Komplexe zweifelhaft erscheinen lassen (38).

III. Problemstellung

Während seit Werner (39) Acido-Komplexe gründlich untersucht wurden, fanden die ternären Verbindungen der Form $[K_m A(1)_p] A(2)_q$ vergleichsweise wenig Beachtung. Allgemeine Zielsetzung vorliegender Arbeit war demnach die Basis der Metallo-Komplexchemie zu verbreitern. Um einigermaßen vergleichbare Bedingungen bezüglich des Koordinationsverhaltens der Metallo-Liganden zu gewährleisten, wurde nur Quecksilber als kationischer Komplexbaustein in Betracht gezogen. In diesem Zusammenhang muß darauf hingewiesen werden, daß sich Silber, wie bereits erwähnt, ebenfalls als Metallo-Ligand eignet; im Unterschied zum Quecksilber, welches in Metallo-Komplexen ausschließlich mit der charakteristischen Koordinationszahl zwei auftritt, ist das Koordinationsverhalten von Silber, wie in einer Reihe von Arbeiten gezeigt wird (40, 41, 42, 43, 44), sehr unübersichtlich und uneinheitlich.

Ausgangsbasis vorliegender Arbeit waren die unlängst bekannt gewordenen ternären Verbindungen $[Ch_2Hg_3]F_2$ und $[Ch_2Hg_3]SiF_6$ (Ch = Chalkogen) (24, 25, 45). Ein neu entwickeltes Präparationsverfahren für $[S_2Hg_3]F_2$ (46), sowie dessen Umsetzung mit Lewissäuren, sollte auf Selen- und Telluranaloga ausgedehnt werden. Da sich eine lückenlose Zuordnung des IR-Spektrums von $[S_2Hg_3]SiF_6$ (45) wegen Überlagerung von Kation- und Anion-Teilspektren im niederfrequenten Bereich als problematisch erwies, erschien es sinnvoll, die Synthese isotyper Spezies $[Ch_2Hg_3]MF_6$ (Ch = S, Se, Te ; M = Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, Nb) in Angriff zu nehmen, um eine vollständige Interpretation der schwingungsspektrometrischen Befunde zu ermöglichen. Zuordnungshilfen könnten die Verbindungen $S_2Hg_3SO_4$ und $S_2Hg_3(NO_3)_2$ bieten, bei denen möglicherweise ebenfalls das polymere Kation als Schichtverband vorliegt (22, 32, 47).

Im Zuge der Zusammenstellung spektrometrischen Materials von Metallo-Komplexen sollten darüber hinaus die begonnenen Untersuchungen an $[\text{O}_2\text{Hg}_3] \text{X}$ ($\text{X} = \text{SO}_4, \text{SeO}_4, \text{CrO}_4$) (46) fortgeführt und ergänzt werden.

Außerdem erschien es erfolgversprechend, die bisherige Lücke bezüglich der Existenz koordinationspolymerer Halonium-Komplexe des Quecksilbers zu schließen, sowie den Pseudohalonium-Komplexen neue Spezies hinzufügen.

Sämtliche neu gewonnenen Verbindungen sollten weitgehend schwingungsspektrometrisch und röntgenographisch charakterisiert werden.

B. ALLGEMEINER TEIL - ERGEBNISSE

I. Mercurio-chalkonium - Komplexe

I. 1. Koordinationspolymere Komplexe des Typs $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3]\text{F}_2$ (Ch = S, Se)

I. 1. 1. Umsetzung von Quecksilber (I)-fluorid mit Schwefel, Selen, Tellur

Die zur Synthese der Verbindungsreihe $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3]\text{X}_2$ (Ch = S, Se, Te ; X = Cl, Br, J) üblichen Verfahren (22) lassen sich nicht auf $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3]\text{F}_2$ ausdehnen; sie ergeben weitgehend amorphe Produkte, die sich nicht röntgenographisch charakterisieren lassen. Bringt man jedoch Quecksilber (II)-sulfid bzw. -selenid bei 260° im Hochvakuum mit Pyridinium-tetrafluoromercurat (48) zur Reaktion, so entsteht $[\text{S}_2\text{Hg}_3]\text{F}_2$ bzw. $[\text{Se}_2\text{Hg}_3]\text{F}_2$ (24); man nimmt dabei an, daß sich intermediär HgF_2 bildet, welches bei den angegebenen Reaktionsbedingungen mit den Quecksilberchalkogeniden weiter reagiert.

Eine andere Synthesemöglichkeit wird durch die Reaktion von HgS bzw. HgSe mit Schwefeltetrafluorid bei ca. 300° aufgezeigt (49).

Da das erste Verfahren nicht reproduzierbar war und außerdem Chalkogen-tetrafluoride nur mit großem präparativen Aufwand zu handhaben sind, wurde eine neue Präparationsmöglichkeit erarbeitet (46). Setzt man Hg_2F_2 mit Schwefel bzw. Selen bei ca. 300° um, so erhält man Produkte, die sich auf Grund ihrer röntgenographischen Daten nicht von den oben genannten Verbindungen unterscheiden.

Es gelang jedoch nicht, ein entsprechendes $[\text{Te}_2\text{Hg}_3]\text{F}_2$ zu erhalten. IR-Spektren der Umsetzungsprodukte von Hg_2F_2 mit elementarem Tellur lassen vermuten, daß die gewünschte Substanz mit gleichzeitig gebildeten

Tellurtetrafluorid in einer Lewis-Saure-Basen - Reaktion wenigstens teilweise zu einem $[\text{Te}_2\text{Hg}_3](\text{TeF}_5)_2$ reagiert hat. Ein Vergleich von IR-spektrometrischen Literaturdaten des Pentafluorotelluratanions (50,51) mit den gefundenen Frequenzen mag dies verdeutlichen.

Literaturwerte für TeF_5^- (cm^{-1})	Zuordnung	Gefundene Absorptionen (cm^{-1})
616 st	ν_1	612 st, sf
521 m	ν_2 a_1	512 Schulter
293 m	ν_3	274 Schulter
inaktiv	ν_4 b_1	-
inaktiv	ν_5	-
inaktiv	ν_6 b_2	-
472 sst	ν_7 e	446 st, br
347 m	ν_8	328 m, sf

sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach,
sf = scharf, br = breit

Tab. 1 Vergleich von IR-spektroskopischen Literaturdaten des TeF_5^- mit beobachteten Frequenzen

Es ist darauf zu achten, daß das verwendete Hg_2F_2 nitratfrei ist; außerdem ist der Ausschluß von Sauerstoff erforderlich, da sonst in beiden Fällen die Bildung von Chalkogenat IR-spektrometrisch nachgewiesen werden kann. Die verwendeten Reaktionsgefäße müssen silikatfrei (Bildung von Hexafluorosilicat) und gegen Chalkogen sowie Chalkogenfluoride resistent sein.

I. 1. 2. Betrachtungen zum Reaktionsmechanismus

Der Reaktion wird folgende Bruttogleichung versuchsweise untergelegt:



Die Bildung von ChF_4 ist insofern plausibel, als sie gegenüber der Bildung niederer Chalkogenfluoride thermodynamisch begünstigt ist (52).

Zur Erhärtung dieser Tatsache wurde eine Gaszelle mit dem bei der Umsetzung von Hg_2F_2 mit Schwefel entstehenden, hydrolysierbaren und glasätzenden Gas gefüllt und IR-Spektren aufgenommen.

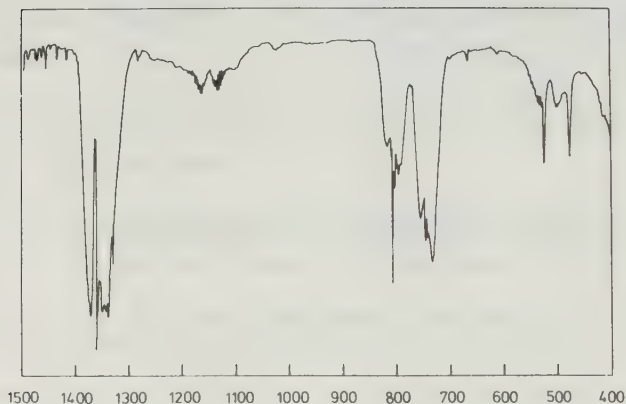


Abb. 1 Gasspektrum des Reaktionsproduktes von Hg_2F_2 mit Schwefel

Durch Vergleich mit Literaturdaten (53, 54) konnte jedoch die Anwesenheit von SiF_4 ausgeschlossen werden, was zunächst überraschte. Es ließ sich allerdings Thionylfluorid und Schwefeldioxid sicher identifizie-

ren (55-59). Berücksichtigt man die Tatsache, daß die zur Verfügung stehende Gaszelle mit KBr - Fenstern ausgestattet war, die naturgemäß etwas Wasser enthalten, so ist das Auftreten von SOF_2 und SO_2 als Hydrolyseprodukte von SF_4 ohne weiteres plausibel. Zum Zeitpunkt der Versuche standen keine Silberhalogenid-Fenster zur Verfügung, deren Verwendung eine Zersetzung des SF_4 ausgeschlossen hätte.

Beobachtete Frequenzen (cm^{-1})	Zuordnung	Molekül
1360	ν_3 (b_1)	SO_2
1340	$\nu_2 + \nu_3$ (a')	SOF_2
1330	ν_1 (a')	SOF_2
1148	ν_1 (a_1)	SO_2
808	ν_2 (a')	SOF_2
747	ν_5 (a'')	SOF_2
730	ν_3 (t_{lu})	SiF_6^{2-} *
524	ν_3 (a')	SOF_2
500	ν_2 (a_1)	SO_2
475	ν_4 (t_{lu})	SiF_6^{2-} *

Tab. 2 Schwingungsfrequenzen eines SOF_2/SO_2 -Gemisches

(* Anmerkung: SiF_6^{2-} ist von früheren Untersuchungen im Fenstermaterial enthalten)

Über den gesamten Reaktionsmechanismus ist mit dem verfügbaren Material keine entgeltliche Aussage zu treffen. Bezüglich des ersten Reaktionsschrittes können jedoch gewisse Annahmen gemacht werden. Eine Formu-

lierung gemäß



scheint aus folgenden Gründen berechtigt:

- 1.) Es entsteht im Reaktionsraum SF_4 ; nachweisbar sind Hydrolyseprodukte von SF_4 (beziehungsweise die Bildung von TeF_5^- bei Umsetzung mit Tellur).
- 2.) Wird die Reaktion in einem Glasgefäß durchgeführt, erfolgt Bildung von Quecksilbersulfid neben Spuren von Trimercurio-disulfonium-hexafluorosilikat. Das bedeutet: Das im ersten Reaktionsschritt gebildete SF_4 reagiert schnell mit der Glaswand unter Bildung von SiF_4 , so daß kein SF_4 zur Umsetzung mit dem Quecksilbersulfid verfügbar ist.
- 3.) Unterhalb 260° entsteht nur HgS neben SF_4 ; dies steht im Einklang mit den Ergebnissen von E. Wolf (49), denenzufolge SF_4 mit HgS nur oberhalb 300° in der gewünschten Weise reagiert.

I. 1. 3. Strukturbeschreibung von $\text{Ch}_2\text{Hg}_3\text{F}_2$ (Ch = S, Se)

Nach H. Puff und Mitarbeiter (24) kristallisieren $[\text{S}_2\text{Hg}_3]\text{F}_2$ (a = 8,14 Å) und $[\text{Se}_2\text{Hg}_3]\text{F}_2$ (a = 8,38 Å) isotyp zu $[\text{S}_2\text{Hg}_3]\text{Cl}_2$ (60) kubisch in $12_13 - T^5$ mit $Z = 4$.

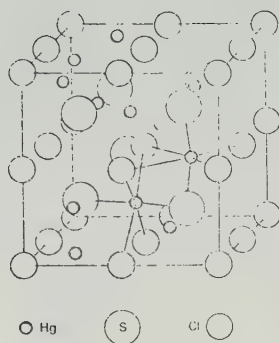


Abb. 2 Elementarzelle von $[S_2Hg_3]Cl_2$

Wie Abb. 2 zeigt, liegen verknüpfte $SHg_{3/2}$ - Baugruppen vor, wobei die Quecksilberatome so von Fluoridionen umgeben sind, daß eine stark verzerrte, oktaedrische, effektive Koordination (Site - Symmetrie $2 - C_2$) resultiert. Für die SHg_3 - Einheiten werden Parameter $R(Hg-S)$ $2,39 \text{ \AA}$ und $\angle(Hg-S-Hg)$ $91,4^\circ$ berechnet; die Koordinationsverhältnisse an den Quecksilberatomen sind durch $R_1(Hg-F)$ $2,6 \text{ \AA}$, $R_2(Hg-F)$ $2,9 \text{ \AA}$ und $\angle(S-Hg-S)$ 164° gekennzeichnet. Im isotypen $[Se_2Hg_3]F_2$ sind die Bindungsparameter noch nicht genau bekannt.

I. 1. 4. Schwingungsspektrometrische Untersuchung von
 $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3]\text{F}_2$ (Ch = S, Se)

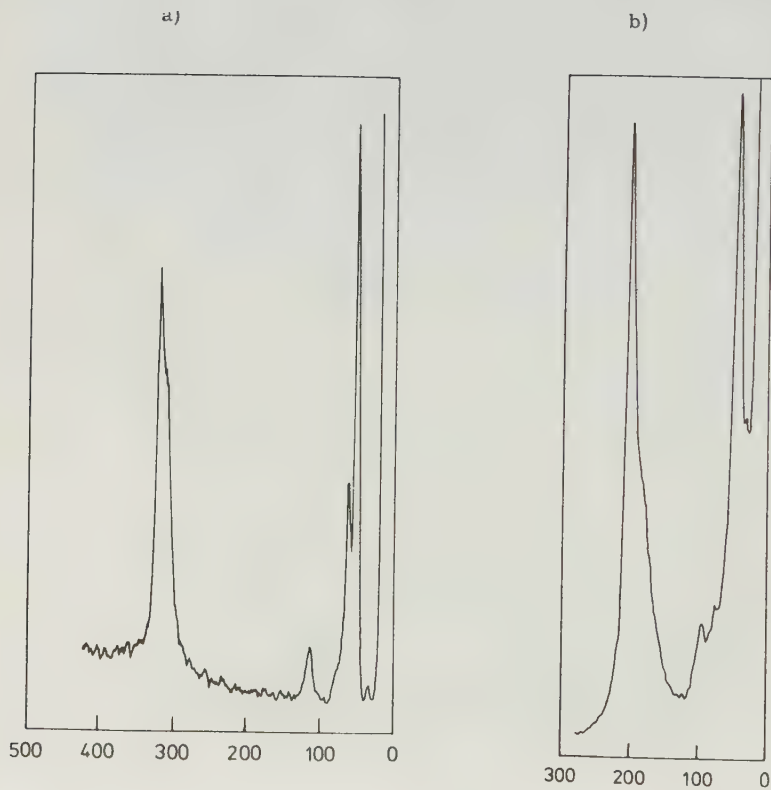
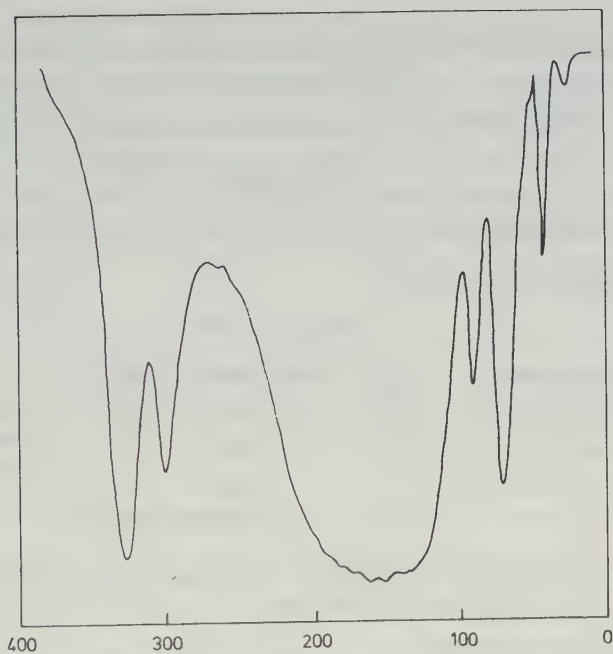


Abb. 3 Ramanspektren von $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3]\text{F}_2$ (a : Ch = S ; b : Ch = Se)

a)



b)

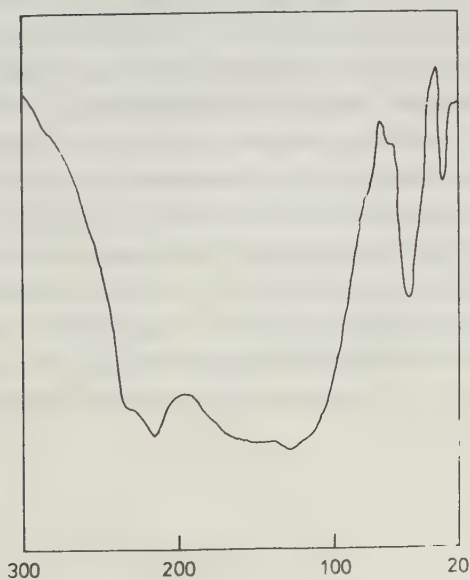


Abb. 4

Infrarotspektren
von $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3]\text{F}_2$

(a : Ch = S ;

b : Ch = Se)

Raman (cm^{-1})	IR (cm^{-1})	Zuordnung
-	328 st, sf (232) Schulter	ν_d (Hg-Ch)
-	301 st, sf (215) st, br	ν_s (Hg-Ch)
318 st, sf (203) st, sf	-	ν_s (Hg-Ch)
311 Schult. (189) Schult.	-	ν_d (Hg-Ch)
-	160 st, br (150) st, br	ν (Hg...F)
110 (99)	91 (80)	Gerüst- deforma- tionen
58 (81)	71 (65)	
46 (47)	42 (55)	
30 (37)	(30)	

Tab. 3 Schwingungsfrequenzen von $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3]\text{F}_2$; die Werte für Ch = Se stehen in Klammern

Eine weitgehend sichere Zuordnung ist möglich für die Bereiche der Hg-Ch-Valenzschwingungen und der Schwingungen der unterschiedlich an Hg koordinierten Fluoratome. Gegenüber den in I. 3.3. beschriebenen Chalkonium-Komplexen - der Vergleich ist insofern berechtigt, als gleiche Baugruppen mit vergleichbarem Verknüpfungsprinzip vorliegen - ist bei $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3]\text{F}_2$ (Ch = S, Se) das Quecksilber zusätzlich von Fluor koordiniert, was sich, parallel zur erwarteten Schwächung der Hg-Ch-Bindung, in einer signifikanten Frequenzerniedrigung um 30 - 40 cm^{-1} (Ch = S) bzw. 10 - 20 cm^{-1} (Ch = Se) niederschlägt. Hinzu kommt ein offensichtlich kleinerer Winkel Hg-Ch-Hg (ca. 92° für Ch = S) gegenüber den in I. 3.3. charakterisierten Komplexen (ca. 99° für Ch = S), so daß, wie dort gezeigt wird, die ramanaktive Komponente von $\nu_d(\text{R})$ zur niederfrequenten Flanke von $\nu_s(\text{R})$ wandert. Die aufgelistete Gegenüberstel-

lung (Sulfonium-Komplexe - Selenonium-Komplexe) der als Gerüstdeformationen angegebenen Schwingungen ist rein willkürlich; ebenso erschien eine exaktere Zuordnung zu möglichen Bewegungsformen wenig sinnvoll, da eine Faktorgruppenanalyse noch nicht durchgeführt wurde, und die Abschätzung von Kraftkonstanten wegen der komplizierten Koordinationsverhältnisse innerhalb der Struktur problematisch ist.

I. 2. Umsetzungsprodukte von $\text{Ch}_2\text{Hg}_3\text{F}_2$ (Ch = S, Se) mit Lewissäuren

I. 2. 1. Präparationsverfahren

Entsprechend dem Pearson'schen Konzept (5) sollte es möglich sein, die harte Base F^- in $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3]\text{F}_2$ mit harten Säuren zur Reaktion zu bringen. Um diese These zu stützen, wurden die Fluoridakzeptoren BF_3 , SbF_5 , SiF_4 und PF_5 bei Temperaturen zwischen 100 und 280° in einem Autoklaven mit $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3]\text{F}_2$ umgesetzt. Während mit SbF_5 (bereits bei 120°) und BF_3 (ab 180°) einheitliche Reaktionsprodukte der Formel $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3](\text{SbF}_6)_2$ bzw. $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3](\text{BF}_4)_2$ erhalten wurden, konnte für SiF_4 und PF_5 nur die prinzipielle Richtigkeit obiger Annahme gezeigt werden, da die Produkte im wesentlichen nur aus schwarzem HgS bestanden. Dies war umso überraschender, als $\beta\text{-}[\text{S}_2\text{Hg}_3]\text{SiF}_6$ aus HgS , SF_4 und SiF_4 dargestellt werden kann (45, 49). Offenbar ist der Grund darin zu suchen, daß oberhalb 200° (unter Umständen durch Einwirkung von SiF_4 bzw. PF_5 katalysiert) die Zersetzungsgeschwindigkeit von $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3]\text{F}_2$ zu HgCh bereits beträchtlich ist, während unterhalb 200° keine Umsetzung möglich ist. Enthält das Reaktionssystem jedoch SF_4 , so kann bei 300° gebildetes

HgCh immer wieder in $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3]\text{F}_2$ übergeführt werden, bis die Säure-Basen-Reaktion abgeschlossen ist. Verallgemeinernd läßt sich feststellen, daß vorliegende Umsetzung ein Beispiel dafür bildet, wie die Stärke von Fluoridakzeptoren qualitativ in einer Reihenfolge festgelegt werden kann.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß man auch zu $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3](\text{BF}_4)_2$ gelangt, wenn Lösungen von HgO in 50 % HBF_4 mit Chalkogenidionen - Lieferanten im Unterschuß (z.B. H_2Ch , CCh_2) behandelt werden. Die Produkte sind röntgenographisch und spektrometrisch mit obigen Präparaten identisch. Für $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3](\text{SbF}_6)_2$ ist der beschriebene Weg jedoch nicht gangbar, was auf die Instabilität von SbF_6^- - Ionen in wäßriger Lösung zurückzuführen sein dürfte (61).

I. 2.2. Röntgenographische Charakterisierung

Der in der Literatur häufig vorzufindende Hinweis auf die Isotypiebeziehungen zwischen Chloraten (VII) und Tetrafluoroboraten bzw. Hydroxotrifluoroboraten (62, 63, 64, 65, 66) läßt sich auch für $[\text{S}_2\text{Hg}_3](\text{BF}_4)_2$ und das von Puff charakterisierte $[\text{S}_2\text{Hg}_3](\text{ClO}_4)_2$ (hexagonal; $a = 7,15 \text{ \AA}$; $c = 17,00 \text{ \AA}$) (32) bestätigen, während $[\text{Se}_2\text{Hg}_3](\text{BF}_4)_2$ offenbar nicht isotyp zu den genannten Verbindungen ist.

Eine Indizierung der Pulveraufnahmen war deshalb nur bei $[\text{S}_2\text{Hg}_3](\text{BF}_4)_2$ erfolgreich. Es kristallisiert hexagonal mit den Gitterkonstanten $a = 7,066 \pm 0,007 \text{ \AA}$, $c = 16,754 \pm 0,018 \text{ \AA}$; bezüglich der Raumgruppe können noch keine näheren Angaben gemacht werden. Das Ergebnis zeigt in Übereinstimmung mit der zitierten Literatur, daß bei gleichem Kation Tetrafluoroborate kleinere Gitterdimensionen als isotype Chlorate (VII) haben, was die Größenverhältnisse der beiden Anionen wieder spiegelt (67, 68).

Auf Grund des Pulverdiagramms ist $[\text{S}_2\text{Hg}_3](\text{SbF}_6)_2$ isotyp zu $[\text{Se}_2\text{Hg}_3](\text{SbF}_6)_2$. Während über die Raumgruppe keinerlei Anhaltspunkte vorliegen, lassen sich die Guinieraufnahmen versuchsweise hexagonal indizieren:

$$[\text{S}_2\text{Hg}_3](\text{SbF}_6)_2 : a = 7,586 \pm 0,005 \text{ \AA} ; c = 6,216 \pm 0,003 \text{ \AA}$$

$$[\text{Se}_2\text{Hg}_3](\text{SbF}_6)_2 : a = 7,661 \pm 0,009 \text{ \AA} ; c = 6,283 \pm 0,006 \text{ \AA}$$

In I. 3.2. kann gezeigt werden, daß bei Schichtstrukturen vom Typ $\infty [\text{Ch}_2\text{Hg}_3] \text{MF}_6$, bei denen die c-Gitterkonstanten einer Flächennormalen bezüglich der Kationschichten entspricht, diese Gitterkonstante von der Wahl des Chalkogens Ch fast unbeeinflusst bleibt; dies ist plausibel, da kovalente Hg-Ch-Bindungen nur am Aufbau der Schichten parallel (001) beteiligt sind. Projiziert man dieses Ergebnis auf die beiden vorliegenden Verbindungen, so erscheint eine Strukturbeschreibung auf Basis eines Schichtengitters des koordinationspolymeren Kations vernünftig.

I. 2.3. Schwingungsspektrometrische Untersuchung

Eine vollständige Beschreibung des schwingungsspektroskopischen Verhaltens hätte der Aufnahme von Ramanspektren bedurft; dies scheiterte an einer ungewöhnlich starken Fluoreszenz bei Anregung mit einem Kr^+ -Laser ($\lambda = 647,1 \text{ nm}$), so daß ausschließlich die IR-Spektren diskutiert werden konnten.

1. 2. 3. 1. Schwingungsspektren von $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3](\text{BF}_4)_2$ (Ch = S, Se)

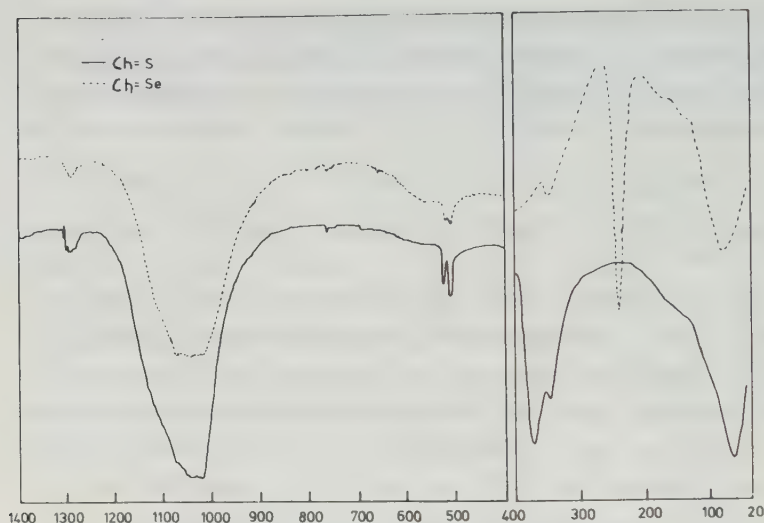


Abb. 5 Infrarotspektren von $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3](\text{BF}_4)_2$

In den Teilspektren der BF_4^- - Anionen sind Kristallfeldeffekte zu erwarten. Sie können hier jedoch nicht detailliert diskutiert werden, da Aufspaltungen durch Isotopieeffekte ($^{10}\text{B} : ^{11}\text{B} = 1 : 4$) und durch Korrelation ($Z = 3$, 6 BF_4^- - Ionen in der Elementarzelle) die Situation komplizieren. Eine vollständige Klärung der resultierenden, komplizierten Aufspaltungsverhältnisse bietet die Anwendung der Mischkristalltechnik (69, 70) und die Verwendung von angereichertem ^{10}B (> 95 %) (71).

Eine Zuordnung der auftretenden Banden bleibt jedoch von den genannten Schwierigkeiten im wesentlichen unberührt. Sie stützt sich, außer der zitierten Literatur (69, 71), auf die Arbeit von K.R. Loos et al. (72), sowie auf Angaben von K. Nakamoto (73).

Zur Zuordnung der Chalkogen-Quecksilber - Schwingungen wurde auf die bereits bekannten Untersuchungen am $[\text{S}_2\text{Hg}_3]\text{SiF}_6$ (45) und auf ei-

genes Vergleichsmaterial, wie $[\text{S}_2\text{Hg}_3]\text{SO}_4$ (46) bzw. $[\text{S}_2\text{Hg}_3](\text{ClO}_4)_2$ (vgl. auch I. 3.3.) zurückgegriffen.

Frequenz (cm^{-1})	Intensität	Zuordnung
1303	m	
1297 (1297)	m	$\nu_1 + \nu_4 (^{10}\text{BF}_4, ^{11}\text{BF}_4)$
1292	m	
1285	Schulter	
1077 (1082)	Schulter	
1045 (1050)	st, br	$\nu_3, 2 \nu_4 (^{10}\text{BF}_4, ^{11}\text{BF}_4)$
1027	st, br	
770 (770)	s, sf	$\nu_1 (\text{BF}_4)$
527 (529)	m, sf	$\nu_4 (^{10}\text{BF}_4, ^{11}\text{BF}_4)$
514 (520)	m, sf	
- (348)	s, br	$\nu_2 (\text{BF}_4)$
370 (241)	st, sf	$\nu_d (\text{Ch}_2\text{Hg}_3)$
345 (-)	Schulter	$\nu_s (\text{Ch}_2\text{Hg}_3)$
75 (68, 90)	st, br	$\text{T}' (\text{BF}_4); \delta (\text{Ch}_2\text{Hg}_3)$

Tab. 4 IR-Spektren von $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3](\text{BF}_4)_2$; die Werte für Ch = Se stehen in Klammer.

Da im Teilspektrum des BF_4^- - Ions die Schwingung ν_1 IR-aktiv ist, sollte auch ν_2 infolge der erniedrigten Symmetrie im Kristallfeld Akti-

vität zeigen; $\nu_2(\text{BF}_4)$ kann jedoch nur bei $[\text{Se}_2\text{Hg}_3](\text{BF}_4)_2$ mit schwacher Intensität bei 348 cm^{-1} beobachtet werden, da bei $[\text{S}_2\text{Hg}_3](\text{BF}_4)_2$ im gleichen Frequenzbereich (360 cm^{-1}) Valenzschwingungen des Kationgerüsts erscheinen.

Eine vergleichende Betrachtung der Kation-Frequenzen ν_d und ν_s soll den bereits diskutierten Einfluß des extrakomplexen Anions verdeutlichen und gibt außerdem den Hinweis, daß in $[\text{S}_2\text{Hg}_3](\text{BF}_4)_2$ eine derartige Polarisationswechselwirkung ausgeschlossen werden darf.

	$\nu_d (\text{cm}^{-1})$	$\nu_s (\text{cm}^{-1})$
$[\text{S}_2\text{Hg}_3](\text{BF}_4)_2$	370	345
$[\text{S}_2\text{Hg}_3](\text{ClO}_4)_2$	370	-
$[\text{S}_2\text{Hg}_3]\text{SiF}_6$	364	343
$[\text{S}_2\text{Hg}_3]\text{SO}_4$	350	320
$[\text{S}_2\text{Hg}_3]\text{F}_2$	328	301
$[\text{S}_2\text{Hg}_3]\text{Cl}_2$	319	-

Tab. 5 Vergleich der Schwingungsfrequenzen von $[\text{S}_2\text{Hg}_3]\text{X}$

Die Verhältnisse bei den entsprechenden Selenanaloga sind ähnlich, jedoch ist der durch das extrakomplexe Anion hervorgerufene Effekt weniger stark ausgeprägt.

	$\nu_d \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\nu_s \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
$[\text{Se}_2\text{Hg}_3] (\text{BF}_4)_2$	241	-
$[\text{Se}_2\text{Hg}_3] \text{TiF}_6$	244	236
$[\text{Se}_2\text{Hg}_3] \text{F}_2$	232	215

Tab. 6 Vergleich der Schwingungsfrequenzen von $[\text{Se}_2\text{Hg}_3] \text{X}$

I. 2.3.2. Schwingungsspektren von $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3] (\text{SbF}_6)_2$ (Ch = S, Se)

Frequenz (cm^{-1})	Intensität	Zuordnung
685 (685)	Schulter	$\nu_3 (\text{SbF}_6)$
660 (661)	st, br	
362 (-)	m, sf	$\nu_d (\text{Ch}_2\text{Hg}_3)$
288 (280)	Schulter	$\nu_4 (\text{SbF}_6)$
278 (265)	m, br	
266	Schulter	$\tau^1 (\text{SbF}_6); \delta (\text{Ch}_2\text{Hg}_3)$
78	s	
60	m, sf	
45	s	

Tab. 7 IR-Spektren von $[\text{Ch}_3\text{Hg}_3] (\text{SbF}_6)_2$; die Werte für Ch = Se stehen in Klammer.

Im Anionen-Teilspektrum sind die üblichen Festkörpereffekte beobachtbar, ohne daß sie jedoch wegen Unkenntnis der Raumgruppe und der besetzten Punktlagen einer näheren Interpretation zugänglich sind. Von $[\text{Se}_2\text{Hg}_3] (\text{SbF}_6)_2$ stand bei Ausführung der Messungen nicht mehr genügend Material zur Verfügung, so daß auf die Aufnahme von FIR-Spektren verzichtet werden mußte; daher fehlen die Angaben über dessen Kationenschwingungen.

Für die Zuordnung der Valenzschwingungen des Anions SbF_6^- wurden Literaturangaben von A.M. Qureshi et al. (74), G.M. Begun und A.C. Rutenberg (75) herangezogen. Der von A.M. Qureshi et al. angegebene Wert für ν_4 (270 cm^{-1}) kann bestätigt werden, während die anderen Autoren ν_4 im Bereich um 350 cm^{-1} vermuten.

Die Charakterisierung der Schwingungen der Baugruppe $[\text{S}_2\text{Hg}_3]^{2+}$ bediente sich der gleichen Kriterien, wie bereits in I. 2.3.1. genannt. Die Frequenzlage von ν_d (362 cm^{-1}) scheint einen koordinativen Einfluß der extrakomplexen Anionen auf das polymere Kation auszuschließen (vgl. Tab. 5); weiterhin steht der Annahme einer Schichtstruktur für das Kation auf Grund der spektroskopischen Befunde nichts im Weg (vgl. hierzu I. 2.2.).

I. 3. Koordinationspolymere Komplexe des Typs $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3]\text{MF}_6$ (Ch = S, Se, Te; M = Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Nb^{*})

Als Stammverbindung des im folgenden untersuchten Formeltyps kann das zuerst von Puff et al. (25), später von Breitingen und Wolf (45)

* Hier liegt das pseudo-oktaedrische Anion NbOF_5^{2-} vor; der Einbau in das Gitter muß daher entweder statistisch erfolgen, oder es liegt eine monokline Raumgruppe vor (vgl. I. 3.3.1.).

dargestellte β - $[\text{S}_2\text{Hg}_3]\text{SiF}_6$ gelten. Während für Hexafluorosilicat als Anion noch eine rhombische α -Modifikation beschrieben wird (25), entsteht bei den anderen verwendeten Hexafluoroanionen unabhängig vom durchgeführten Präparationsverfahren meist die trigonale β -Modifikation. Sämtliche näher betrachteten Verbindungen (vgl. aber $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3]\text{NbOF}_5$ (Ch = S, Se)) kristallisieren in der Raumgruppe $P\bar{3}m1 - D_{3d}^3$ mit $Z = 1$. Die Diskussion der Meßergebnisse basiert auf dem von Puff et al. vorgeschlagenen Strukturmodell für β - $[\text{S}_2\text{Hg}_3]\text{SiF}_6$ (25).

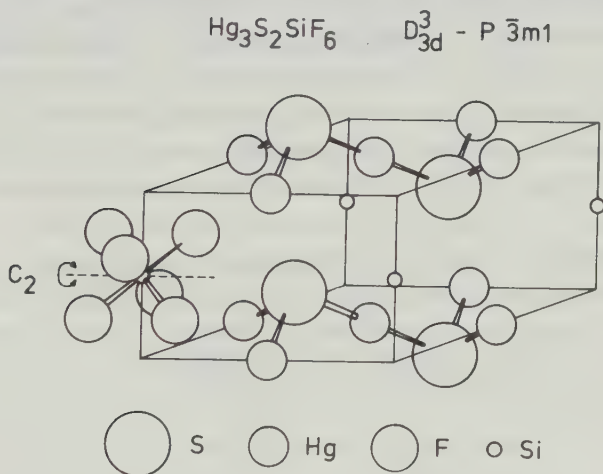


Abb. 6 Struktur der trigonalen Modifikation von $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3]\text{MF}_6$;
Beispiel : $[\text{S}_2\text{Hg}_3]\text{SiF}_6$

Wie Abb. 6 zeigt, liegt das polymere Kation im Schichtverband $2 \text{ }_{\infty} [\text{Ch}_2\text{Hg}_3]^{2+}$ mit der Baugruppe $[\text{ChHg}_{3/2}]$ vor, wobei die Schicht-

ebene parallel (001) liegt. Die extrakomplexen Anionen MF_6^{2-} befinden sich zwischen den Schichten mit einem z - Parameter $z = 1/2$ für das im Schwerpunkt liegende Metall.

I. 3. 1. Darstellungsmethoden

Einen bequemen Weg stellt das Einleiten von Chalkogenwasserstoff (Unterschuß!) in flußsaure Lösungen von HgO dar, denen das entsprechende komplexe Anion zugefügt wurde; den Chalkogenwasserstoff homogen in der vorgelegten Lösung zu erzeugen, stellt vor gewisse Probleme, da entweder nur die schwefelhaltigen Ausgangssubstanzen leicht zugänglich sind (CS_2 , CH_3CSNH_2 , $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) oder bei Verwendung von hydrolyisierbaren Metallchalkogeniden unerwünschte Nebenreaktionen auftreten; so entsteht bei Verwendung von Zinkchalkogeniden schwerlösliches Zink (II)-fluorid, während bei Umsetzungen mit Aluminiumchalkogeniden die Endprodukte mit AlF_6^{3-} - Anionen verunreinigt sind. Da eine Reinigung durch Umkristallisation wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindungen nicht in Frage kommt, mußte zur homogenen Chalkogenwasserstofferzeugung, die bessere kristalline Eigenschaften der Produkte versprach, auf ein anderes Verfahren zurückgegriffen werden. In Abwandlung einer Methode von Cooney und Hall (76) wurde flußsauren Lösungen (40 % HF) von HgO in Gegenwart des entsprechenden komplexen Anions Quecksilberthio- bzw. selenocyanat hinzugefügt; bei der folgenden Photolyse mit einem Quecksilberhochdruckbrenner bildeten sich bei Raumtemperatur die gewünschten Verbindungen; überraschend war dabei das Entstehen der trigonalen β -Modifikation des $[\text{S}_2\text{Hg}_3]\text{SiF}_6$, welches nach bisherigen Beobachtungen erst bei Temperaturen oberhalb 120° stabil sein sollte; hinsichtlich der trigonalen Modifikation von $[\text{Se}_2\text{Hg}_3]\text{SiF}_6$ waren die beschriebenen Versuche jedoch erfolglos, ebenso wie die Anwendung anderer bekannter Methoden (25).

Zur Darstellung der Telluronium-Komplexe (bisher gelang nur die Isolierung von β - $[\text{Te}_2\text{Hg}_3]\text{TiF}_6$ und β - $[\text{Te}_2\text{Hg}_3]\text{SnF}_6$) konnte naturgemäß nur auf die Anwendung von H_2Te zurückgegriffen werden.

Ohne reproduzierbares Ergebnis verliefen die Versuche zur Einführung von PbF_6^{2-} als extrakomplexes Anion; als Erklärung bieten sich zwei Möglichkeiten an: Entweder wird Pb (IV) von Fluoridionen nicht ausreichend komplexiert, so daß Oxidation des Chalkogenids eintritt, oder der Platzbedarf eines PbF_6^{2-} - Ions ist zu groß, mit der Konsequenz, daß andere Gittertypen ausgebildet werden müssen (vgl. I. 3.2.).

I. 3.2. Röntgenographischer Vergleich der Verbindungen

Da sich die Pulveraufnahmen der untersuchten isomorphen Substanzen im Reflexmuster stark ähneln, sei auf eine umfangreiche Darstellung durch Strichdiagramme verzichtet. Nachstehende Abbildungen sollen nur einen Eindruck vom charakteristischen Beugungsbild vermitteln, wobei bei gleichbleibendem extrakomplexem Anion nur das Chalkogen-Atom variiert wird.

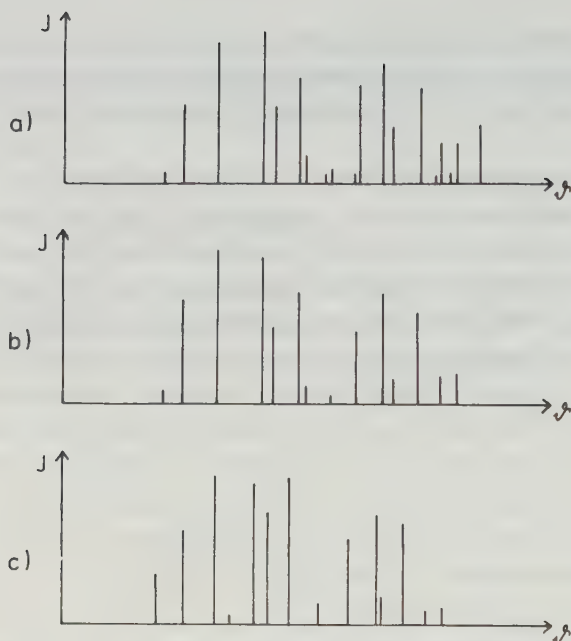


Abb. 7 Strichdiagramm der Guinieraufnahmen von
 $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3]\text{SnF}_6$ (a: Ch = S ; b : Ch = Se ; c: Ch = Te)

Nach Indizierung und "least-squares" - Verfeinerung der standardisierten Pulverreflexe ergaben sich folgende Gitterkonstanten, deren signifikante Abhängigkeit vom Chalkogen-Atom einerseits und vom Fluorometallat - Anion andererseits diskutiert werden soll.

Ch = S

M	a (Å)	c (Å)	a/c
Si	6,98 (25)	4,67 (25)	1,495
Ti	6,992 $\pm$ 0,010	4,927 $\pm$ 0,005	1,419
Ge	6,997 $\pm$ 0,007	4,814 $\pm$ 0,004	1,453
Zr	7,062 $\pm$ 0,002	5,174 $\pm$ 0,002	1,365
Nb	7,016 $\pm$ 0,003	5,025 $\pm$ 0,003	1,396
Sn	7,050 $\pm$ 0,004	5,086 $\pm$ 0,003	1,386

Ch = Se

M	a (Å)	c (Å)	a/c
Ti	7,048 $\pm$ 0,002	4,900 $\pm$ 0,002	1,438
Ge	7,053 $\pm$ 0,006	4,837 $\pm$ 0,003	1,458
Zr	7,181 $\pm$ 0,002	5,122 $\pm$ 0,002	1,402
Nb	7,128 $\pm$ 0,005	5,003 $\pm$ 0,002	1,425
Sn	7,096 $\pm$ 0,004	5,056 $\pm$ 0,002	1,403

Ch = Te

M	a (Å)	c (Å)	a/c
Ti	7,248 $\pm$ 0,010	4,907 $\pm$ 0,004	1,477
Sn	7,326 $\pm$ 0,003	5,055 $\pm$ 0,002	1,449

Tab. 8 Gitterkonstanten von $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3]\text{MF}_6$, jeweils geordnet nach steigender Ordnungszahl von M.

Abb.
8a

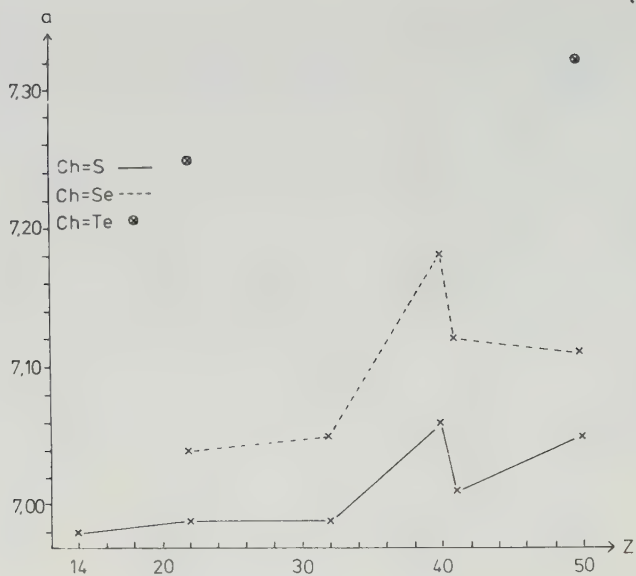
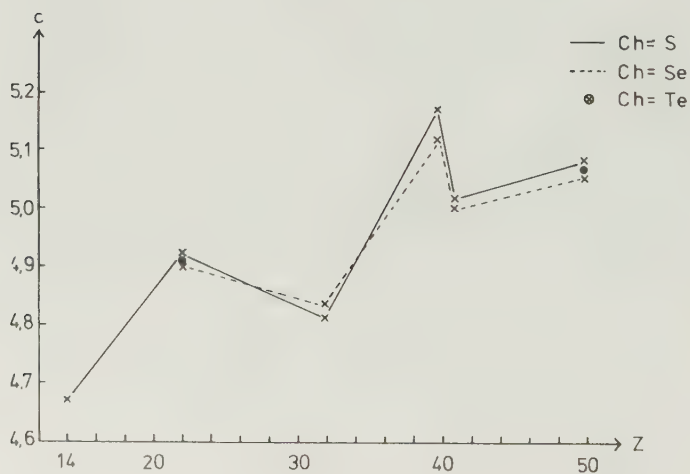


Abb.
8b



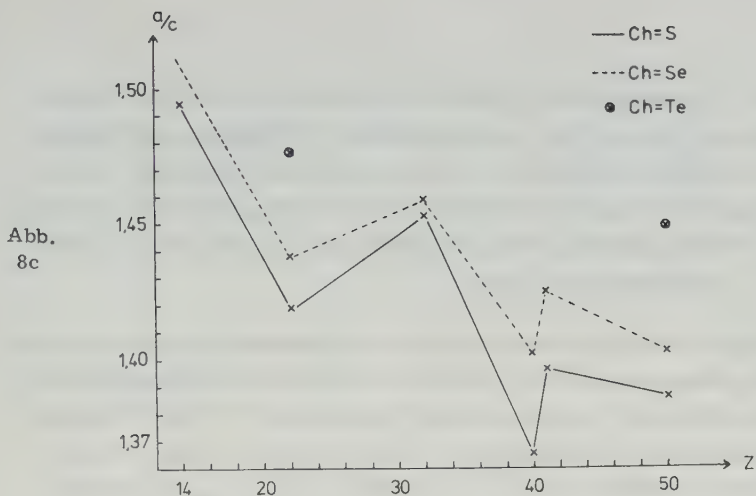


Abb. 8 Abhängigkeit der Gitterkonstanten a (a.), c (b.) sowie des Verhältnisses a/c (c.) von Zentralanion Ch und Ordnungszahl Z von M in $[Ch_2Hg_3]MF_6$.

Die Gitterkonstante a wird mit wachsendem Radius des Zentralanions Ch größer, während die c - Gitterkonstante keine charakteristische Beeinflussung erfährt; dies ist plausibel, da konvalente Bindungen des Kationennetzes nur am Aufbau der Schichten parallel (001) beteiligt sind und außerdem der Schichtabstand (= Gitterkonstante c) groß genug ist, um selbst 2 Telluridanionen ($R = 2,21 \text{ \AA}$ (77)) aufnehmen zu können. Allerdings ist der Einfluß des gestiegenen Zentralanionradius nicht direkt an der Gitterkonstante a ablesbar, da erwartungsgemäß, allgemeinen Gesetzmäßigkeiten zur Folge, der Winkel $Hg-Ch-Hg$ mit ansteigender Größe von Ch kleiner wird, was durch Auswertung des schwingungsspektroskopischen Materials belegt werden kann (vgl. I. 3.3.). Betrachtet man das Verhältnis a/c in Abhängigkeit vom Zentralanion, so zeigt sich, daß dessen Werte mit großem Ch ebenfalls im Durchschnitt steigen. Anscheinend ist die trigonale Modifikation nur bis zu einem oberen Grenzwert von $a/c = 1,495$

stabil. Zur Begründung sei zum einen daran erinnert, daß die β -Modifikation von $[\text{S}_2\text{Hg}_3]\text{SiF}_6$ nur durch Zufuhr thermischer oder photochemischer Energie erhältlich ist und zum andern alle Versuche zur Darstellung einer trigonalen Modifikation von $[\text{Se}_2\text{Hg}_3]\text{SiF}_6$ bzw. $[\text{Te}_2\text{Hg}_3]\text{SiF}_6$ fehlschlagen, bei denen das Verhältnis a/c mit Sicherheit den Wert 1,495 übersteigen würde.

Der Einfluß des extrakomplexen Anions in Abhängigkeit der Metall-Fluor-Bindungslängen spiegelt sich ebenfalls signifikant in den Gitterkonstanten wieder. Wie Abb. 8 zeigt, ist die Abhängigkeit der c -Gitterkonstanten charakteristischer ausgeprägt als für die a -Gitterkonstante, was für vorliegende Schichtstruktur auch zu erwarten ist, da einer Aufweitung des Schichtabstandes wegen fehlender kovalenter Bindungen in c -Richtung weniger Widerstand entgegengebracht werden kann, als in a, b -Richtung. Der Verlauf der c -Gitterkonstanten skizziert deutlich den Übergang des Zentralmetalls $\bar{M}$ von einer Periode zur andern und zeigt darüber hinaus innerhalb einer Periode den zu erwartenden Kontraktionseffekt. Am Beispiel des NbOF_5^{2-} -Ions wird klar, daß der Metall-Fluor-Abstand bei Erhöhung der Oxidationsstufe des Zentralmetalls drastisch verringert wird. Versuche zur ungefähren Berechnung des Nb-F-Abstandes durch Interpolation mit Hilfe der c -Gitterkonstanten und bekannter M-F-Abstände verliefen nicht sehr befriedigend; es resultierten Abstände zwischen 1,82 - 1,94 Å, was darauf hinweist, daß der Zusammenhang zwischen Abstand M - F und c -Gitterkonstanten keiner direkten Proportionalität entspricht.

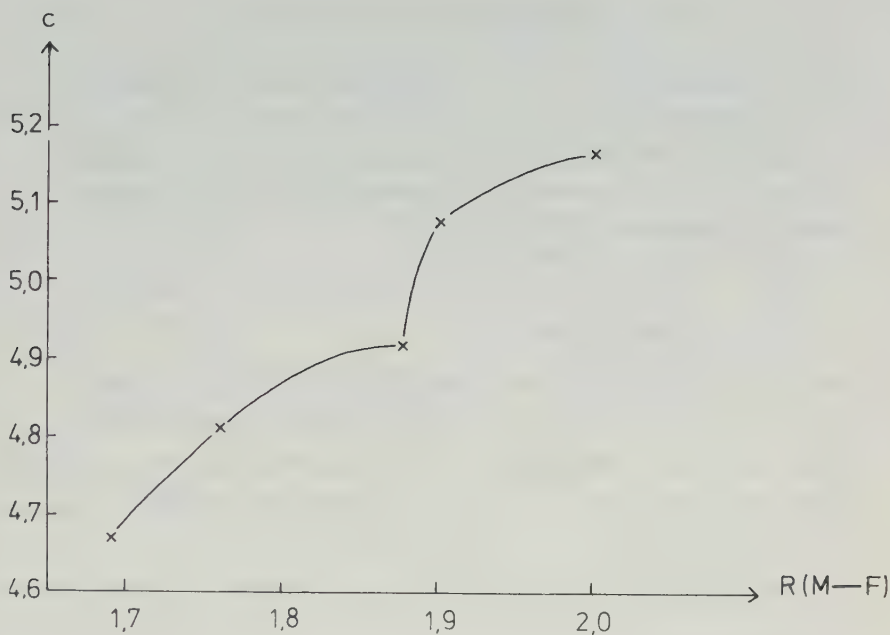


Abb. 9 Abhängigkeit der c - Gitterkonstanten vom Abstand
 $M - F$ (74, 75, 78) in $[S_2Hg_3] MF_6$

Für das Verhältnis a/c einen unteren Toleranzbereich anzugeben, erscheint nicht sinnvoll, da von der präparativen Seite her keine Beweismöglichkeiten gegeben sind; so ist für HfF_6^{2-} bzw. PbF_6^{2-} die Lanthanidenkontraktion in Rechnung zu stellen. Demzufolge scheint das Mißlingen von Versuchen, PbF_6^{2-} als extrakomplexes Anion zu verwenden, eher auf der oxidierenden Wirkung von $Pb(IV)$ gegenüber Chalkogenid zu beruhen.

I. 3.3. Schwingungsspektrometrische Untersuchung

Für sämtliche Substanzen wurde ein kompletter schwingungsspektrometrischer Datensatz erstellt, um die von D. Breiting (79) am $[\text{S}_2\text{Hg}_3]\text{SiF}_6$ durchgeführten Site-Symmetrie- (80) bzw. Faktorgruppenanalysen (81) zu stützen, die gleichzeitig die Basis zur Interpretation des Spektrenmaterials darstellen.

I. 3.3.1 Anionen - Teilspektren

Die MF_6^{2-} - Anionen nehmen in dem von H. Puff et al. erarbeiteten Strukturvorschlag (Abb. 6) eine spezielle Lage mit Site-Symmetrie $\bar{3}m-d_{3d}$ ein. Die Beziehungen der Symmetrierassen O_h und D_{3d}^{2-} und somit neue Auswahlregeln für die Schwingungsspektren der MF_6^{2-} - Anionen gehen aus einem Korrelationsdiagramm hervor.

Punktgruppe O_h		Sitegruppe d_{3d}		Faktorgruppe D_{3d}
a_{1g} (R)	—————	a_{1g} (R)	—————	A_{1g} (R)
e_g (R)	—————	e_g (R)	—————	E_g (R)
t_{2g} (R)	—————			
t_{1u} (IR)	—————	a_{2u} (IR)	—————	A_{2u} (IR)
t_{2u} (-)	—————	e_u (IR)	—————	E_u (IR)
	—————	a_{1u} (-)	—————	A_{1u} (-)

Abb. 10 Korrelationen zwischen den Symmetrierassen der Normalschwingungen von MF_6^{2-} in O_h und D_{3d} ; (R) = Ramanaktivität, (IR) = IR-Aktivität, (-) = Inaktivität.

Aus Abb. 10 lassen sich folgende Aussagen ableiten:

- 1.) IR- und Raman - Aktivitäten ändern sich bei Übergang von der Punktgruppe O_h zur Site-Gruppe d_{3d} und später zur Faktorgruppe D_{3d} nicht: gerade und ungerade Rassen behalten ihre Qualität bei, das Alternativverbot bleibt in Kraft.
- 2.) Dreidimensionale, irreduzible Darstellungen in O_h (t_{2g} , t_{1u} , t_{2u}) zerfallen in ein- und zweidimensionale in d_{3d} und D_{3d} ; damit sind Bandenaufspaltungen bei den Schwingungen ν_3 , ν_4 , ν_5 zu erwarten.
- 3.) Die in O_h inaktive Schwingung ν_6 (t_{2u}) sollte mit einer Komponente (e_u / E_u) aktiv werden.

Während sich für O_h die Schwingungen in die möglichen Symmetrierassen nach der irreduziblen Darstellung

$$\Gamma_{O_h} = 1 a_{1g} (R) + 1 e_g (R) + 1 t_{2g} (R) + 2 t_{1u} (IR) + 1 t_{2u} (-)$$

ordnen, klassifizieren sie sich nunmehr nach

$$\Gamma_{D_{3d}} = 2 A_{1g} (R) + 2 E_g (R) + 1 A_{1u} (-) + 2 A_{2u} (IR) + 2 E_u (IR)$$

Damit kann unter Berücksichtigung der Bandenkonturen und der im folgenden in Klammer aufgeführten Literaturangaben eine Zuordnung der Valenzschwingungen der Anionen MF_6^{2-} erfolgen:

$$TiF_6^{2-} (82), GeF_6^{2-} (75, 82, 83, 84), ZrF_6^{2-} (82, 85, 90, 91),$$

$$NbOF_5^{2-} (86, 87, 90), SnF_6^{2-} (74, 75, 82, 84, 88, 89);$$

In folgenden Tabellen 9 und 10 bedeutet - prinzipielle Inaktivität, während nb. bedeutet, daß sich die Bande entweder durch zu geringe Intensität oder wegen Überlagerung von Schwingungen des Kationnetzes der Beobachtung entzog. Die Werte für $Ch = Se$ stehen in runder, die für $Ch = Te$ in eckiger Klammer.

Tab. 9 Schwingungsfrequenzen von MF_6^{2-} unter Faktorgruppen-
symmetrie D_{3d}

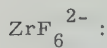
TiF_6^{2-} :

Raman (cm^{-1})	IR (cm^{-1})	Zuordnung
607 (605) [602] s, sf	-	ν_1 (A_{1g})
-	560 (573) [537] sst, br	ν_3 ($A_{2u} + E_u$)
361 (352) [nb.] s, sf	-	ν_2 (E_g)
-	304 (304) [304] 266 (265) [272] st, sf	ν_4 ($A_{2u} + E_u$)
274 (277) [273] m, sf	-	ν_5 ($A_{1g} + E_g$)
-	167 (166) [166] m, sf	ν_6 (E_u)

GeF_6^{2-} :

Raman (cm^{-1})	IR (cm^{-1})	Zuordnung
614 (614) s, sf	-	ν_1 (A_{1g})
-	571 (569) sst, br 547 (534) Schulter	ν_3 ($A_{2u} + E_u$)
448 (450) s, br	-	ν_2 (E_g)
-	348 (350) 314 (319) sst, sf	ν_4 ($A_{2u} + E_u$)
315 (317) m, sf	-	ν_5 ($A_{1g} + E_g$)
-	210 (212) m, sf	ν_6 (E_u)

(Forts. Tabelle 9):



Raman (cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹)	Zuordnung
586 (583) s, br	-	ν_1 (A _{1g})
-	553 (541) st, sf	ν_3 (A _{2u} + E _u)
	480 (473) sst, br	
nb. (331) s, br	-	ν_2 (E _g)
230 (233) m, br	-	ν_5 (A _{1g} + E _g)
-	230 (230) sst, br	ν_4 (A _{2u} + E _u)
	190 (188) sst, sf	
-	137 (138) m, sf	ν_6 (E _u)



Raman (cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹)	Zuordnung
582 (579) [572] s, sf	-	ν_1 (A _{1g})
-	530 (526) [528] sst, br	ν_3 (A _{2u} + E _u)
460 (452) [445] s, br	-	ν_2 (E _g)
-	258 (258) [250] 220 (219) [210] st, sf	ν_4 (A _{2u} + E _u)
245 (247) [241] m, sf	-	ν_5 (A _{1g} + E _g)
	163 (163) [156] s, sf	ν_6 (E _u)

Wie bereits in I. 3. angedeutet, stellt der Einbau von NbOF_5^{2-} in das Kationengitter vor gewisse Probleme, vor allem bei der Interpretation des Schwingungsspektrums. Legt man für das Anion Punktgruppensymmetrie C_{4v} zugrunde, so bedeutet das gleichzeitig, daß es im Festkörper nicht mehr eine spezielle Lage mit Symmetrie D_{3d} besetzen kann, da zwischen C_{4v} und D_{3d} keine direkte Untergruppenbeziehung besteht. Berücksichtigt man, daß sich das Pulverdiagramm ohne Schwierigkeiten trigonal indizieren läßt, so werden die Verhältnisse am übersichtlichsten, wenn man annimmt, daß $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3] \text{NbOF}_5$ in einer pseudo-trigonalen, d. h. monoklinen Raumgruppe kristallisiert (die Metrik ist nach wie vor trigonal), in der das Anion allenfalls eine Lage C_s besetzen kann. Deshalb gelten für $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3] \text{NbOF}_5$ grundsätzlich andere Auswahlregeln als für $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3] \text{MF}_6$.

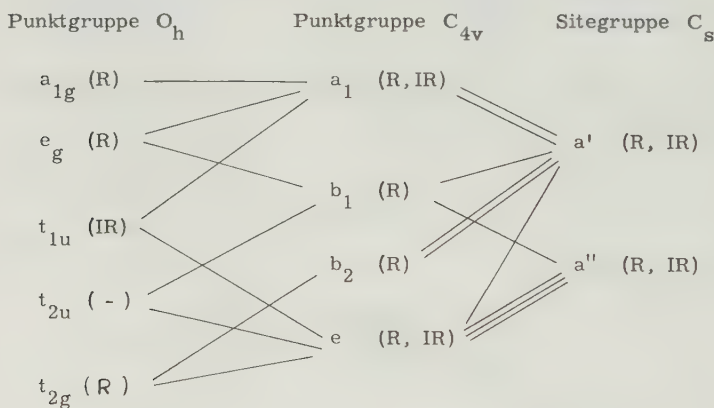


Abb. 11 Korrelationsdiagramm von O_h und C_s

Die Aufhebung der Zentrosymmetrie bedeutet die Aufgabe des Alternativverbotes, so daß in diesem Fall grundsätzlich alle auftretenden Schwingungen sowohl IR-, als auch Raman-Aktivität zeigen sollten.

Raman (cm^{-1})	IR (cm^{-1})	Zuordnung	Beziehung zu NbF_6^-
879 (874) st, sf	876 (871) st, sf	$\nu(\text{Nb=O})$	ν_1
576 (576) s, br	565 (564) Schulter	$\nu(\text{Nb-F})$	
549 (535) m, br	510 (500) st, br	$\delta(\text{Nb-F})$	ν_3
512 (nb.) s, br	nb. (465) Schulter		
nb. (nb.)	392 (376) m, br		
471 (nb.) s, br	nb. (nb.)	$\delta(\text{Nb-F})$	ν_2
358 (338) m, br	nb. (338) Schulter	$\delta(\text{Nb=O})$	ν_5
290 (296) m, br	294 (292) m, br	$\delta(\text{Nb-F})$	
nb. (nb.)	270 (270) Schulter	$\delta(\text{Nb=O})$	ν_4
nb. (253) s, br	252 m, sf (252) Schult.	$\delta(\text{Nb-F})$	
nb. (nb.)	225 m, sf (222) Schult.		
nb. (nb.)	160 (160) s, br	$\delta(\text{Nb-F})$	ν_6

Tab. 10 Zuordnungsversuch der Normalschwingungen von NbOF_5^{2-}

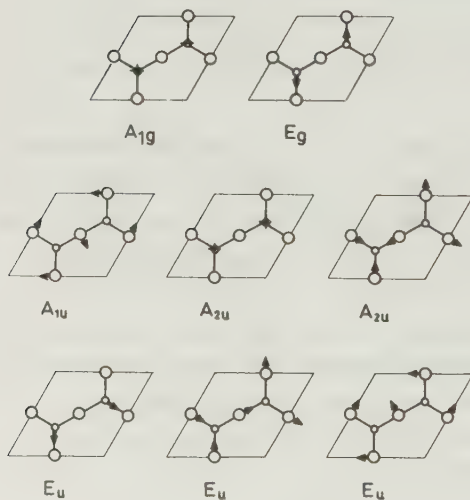
NbOF_5^{2-} geht formal aus NbF_6^- durch Austausch eines Fluoratoms gegen ein Sauerstoffatom hervor; aus diesem Grund erscheint es vernünftig anzunehmen, daß Schwingungen, die in NbF_6^- eine Änderung des Dipolmoments hervorrufen (IR-Aktivität) auch in NbOF_5^{2-} die größte Änderung des Dipolmoments erzeugen; sie sind somit die intensitätsstärksten im IR-Spektrum, während durch Site-Symmetrie aktivierte Banden schwächer auftreten. Die gleiche Annahme gilt für ramanaktive Schwingungen hinsichtlich der Polarisierbarkeit. Ein Vergleich mit den angegebenen Intensitäten in Tab. 10 zeigt gute Übereinstimmung mit der aufgestellten These.

I. 3.3.2. Kationen -> Teilspektren

Die Zuordnung der zu erwartenden Schwingungen beruht auf einer von D. Breiting² erstellten Faktorgruppenanalyse am $[S_2Hg_3]^{2+}$ (79). Hierbei war zu beachten, daß die Kation-Schichten keine Rotationsfreiheitsgrade besitzen. Da sich die Klassifikation der Gesamtheit aller inneren Schwingungen additiv aus den irreduziblen Darstellungen für die Schwingungen des Anions und des Bauverbands $\infty [Ch_2Hg_3]^{2+}$ zusammensetzt, läßt sich die Anzahl letzterer leicht ermitteln, da die Klassifizierung der inneren Schwingungen des MF_6^{2-} -Anions aus der Site-Symmetrie - Analyse bekannt ist. Es ergibt sich:

$$\infty [Ch_2Hg_3]^{2+} : \Gamma = 1 A_{1g} (R) + 1 A_{1u} (-) + 2 A_{2u} (IR) + 1 E_g (R) + 3 E_u (IR)$$

NORMALSCHWINGUNGEN DES KATIONS $[S_2Hg_3]^{2+}$



Demnach haben wir mit 5 IR-aktiven und 2 ramanaktiven Schwingungen der Schichten zu rechnen. Mögliche Schwingungsformen sind in Abb. 12 abgebildet. Da sich die Quecksilberatome auf Inversionszentren befinden, können sie in den Schwingungen gerader Rasse (A_{1g} , E_g) nicht teilnehmen; diese Einschränkung entfällt bei den ungeraden Rassen.

Abb. 12 Normalschwingungen des Kations $\infty [Ch_2Hg_3]^{2+}$
am Beispiel von $\infty [S_2Hg_3]^{2+}$ (79)

I. 3.3.2.1. Trimercurio-disulfonium - Komplexe

Da das Spektrenprofil für sämtliche Substanzen gleich ist, wird auf eine Abbildung aller Spektren verzichtet und nur stellvertretend die von $[S_2Hg_3]TiF_6$ gezeigt, bei denen keine Überlagerung von Anion- und Kation-Teilspektren auftritt.

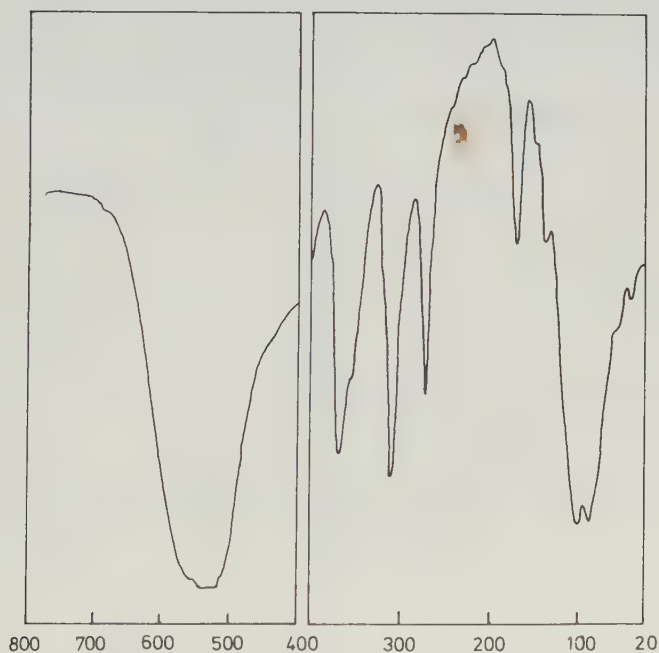


Abb. 13a

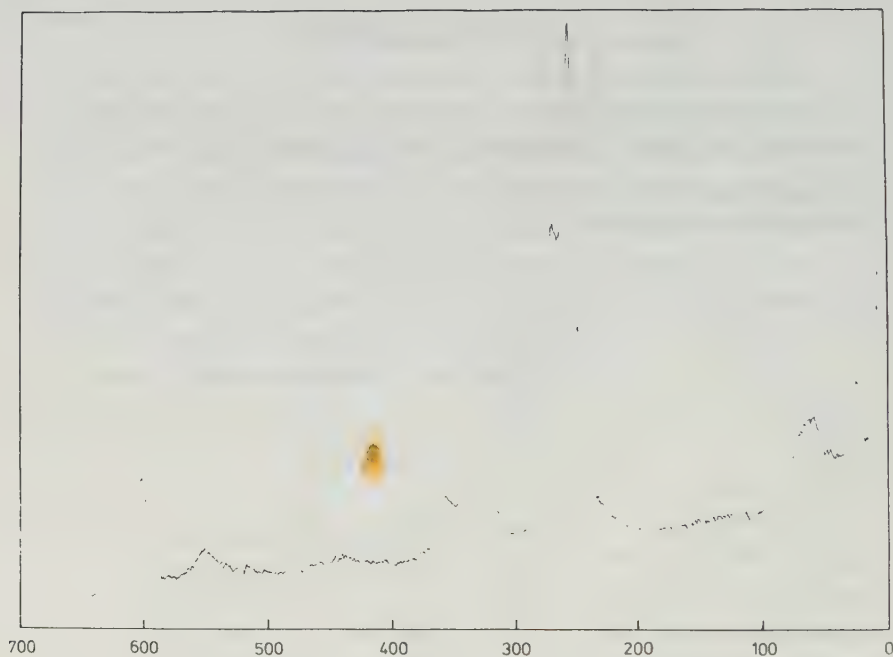


Abb. 13 b

Abb. 13 IR-Spektrum (a) und Ramanspektrum (b) von
 $[\text{S}_2\text{Hg}_3]\text{TiF}_6$

In Tabelle 11 sind die Schwingungen des Schichtkations $[\text{S}_2\text{Hg}_3]^{2+}$ für die verschiedenen Hexafluorometallat-Anionen gezeigt.

M	Ti	Ge	Zr	Sn	Nb	Si (79)
$\nu_d (E_u) \text{ (IR)}$	361	362	360	362	358	364
$\nu_s (A_{2u}) \text{ (IR)}$	337	-	340	338	343	343
$\nu_d (E_g) \text{ (R)}$	330	333	327	326	327	320,5
$\nu_s (A_{1g}) \text{ (R)}$	262	268	256	258	255	279,5
$\delta_d (E_u) \text{ (IR)}$	135	132	-	140	134	115
$\delta_s (A_{2u}) \text{ (IR)}$	56	56	-	54	57	58
$\delta_d (E_u) \text{ (IR)}$	44	45	48	42	45	44

Tab. 11 Normalschwingungen von ${}^2_\infty [S_2Hg_3]^{2+}$ in $[S_2Hg_3]MF_6$;
Werte in cm^{-1} .

I. 3.3.2.2. Trimercurio-diselenonium - Komplexe

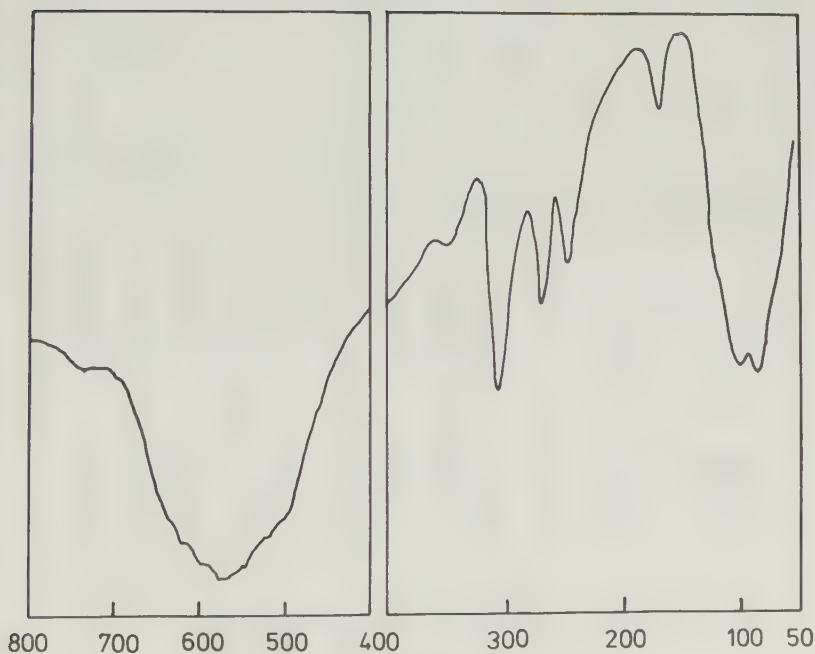


Abb. 14a

Abb. 14b

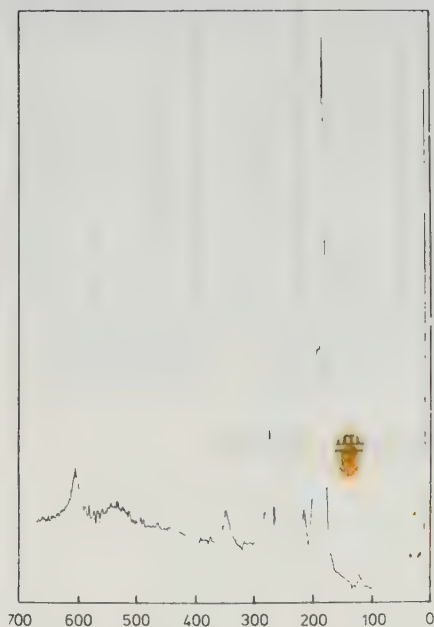


Abb. 14

IR-Spektrum (a) und
Raman-Spektrum (b)
von $[\text{Se}_2\text{Hg}_3]\text{TiF}_6$.

Tabelle 12 zeigt die Schwingungen des Schichtkations $[\text{Se}_2\text{Hg}_3]^{2+}$ für verschiedene Hexafluorometallat-Anionen.

M	Ti	Ge	Zr	Sn	Nb
$\nu_d (\text{E}_u)$ (IR)	244	246	241	243	240
$\nu_s (\text{A}_{2u})$ (IR)	236	-	-	-	-
$\nu_d (\text{E}_g)$ (R)	194	193	189	190	190
$\nu_s (\text{A}_{1g})$ (R)	185	185	178	182	181

Tab. 12 Valenzschwingungen von $[\text{Se}_2\text{Hg}_3]^{2+}$ in
 $[\text{Se}_2\text{Hg}_3]\text{MF}_6$; Werte in cm^{-1} .

Die Deformationsschwingungen des Kations finden sich nicht in vorstehender Tabelle, da sie zumindest teilweise unter den zwischen $120 - 40 \text{ cm}^{-1}$ befindlichen Translationsschwingungen der Anionen liegen, deren Strukturierung eine genaue Zuordnung nicht sinnvoll erscheinen ließ.

I. 3.3.2.3. Trimercurio-ditelluronium - Komplexe

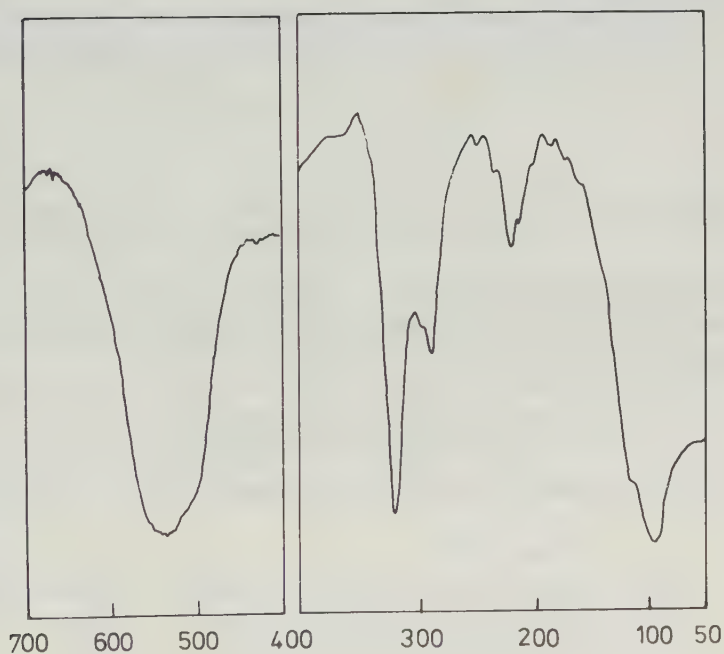


Abb. 15a

Abb. 15b

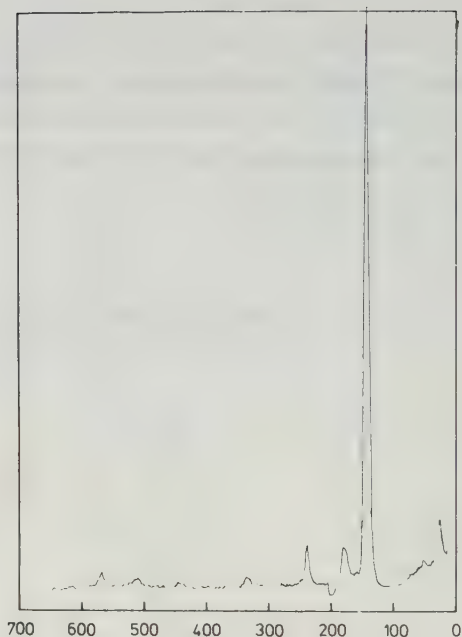


Abb. 15

IR-Spektrum (a) und
Ramanspektrum (b)
von $[\text{Te}_2\text{Hg}_3] \text{TiF}_6$.

Die Qualität der aus den FIR-Spektren entnommenen Daten ist zweifelhaft, da sich Telluronium-Komplexe während der Registrierung allmählich zersetzen.

M	Ti	Sn
$\nu_d (E_u) \text{ (IR)}$	202	200
$\nu_s (A_{2u}) \text{ (IR)}$	-	-
$\nu_d (E_g) \text{ (R)}$	132	-
$\nu_s (A_{1g}) \text{ (R)}$	146	144

Tab. 13 Normalschwingungen von $\omega^2 [\text{Te}_2\text{Hg}_3]$ in
 $[\text{Te}_2\text{Hg}_3] \text{MF}_6$; Werte in cm^{-1} .

Da nur zwei Telluronium-Komplexe zur Verfügung standen, und somit bei der Zuordnung von Deformationsschwingungen mit erheblichen Unsicherheiten zu rechnen war, wurde auf eine Registrierung dieses Spektralbereiches ($< 60 \text{ cm}^{-1}$) verzichtet.

I. 3.3.3. Vergleichende Betrachtung der Schwingungsspektren von $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3]\text{MF}_6$

Neben der Anzahl der auftretenden Valenzschwingungen liefert die Faktorgruppenanalyse auch Informationen über die äußeren Schwingungen:

$$\text{T}' : \Gamma = 1 \text{ A}_{2\text{u}} (\text{IR}) + 1 \text{ E}_{\text{u}} (\text{IR})$$

$$\text{R}' : \Gamma = 1 \text{ A}_{2\text{g}} (-) + 1 \text{ E}_{\text{g}} (\text{R})$$

Es sind somit zwei IR-aktive Translationsschwingungen und eine Raman-aktive Librationsschwingung der Anionen zu erwarten.

Die in allen FIR-Spektren auftretende breite Bande zwischen 110 cm^{-1} und 50 cm^{-1} , deren Strukturierung in 2 Komponenten (bzw. mehr Komponenten, wenn Deformationsschwingungen des Kations überlagert sind) mehr oder weniger gut ausgeprägt ist, wird den Translationsschwingungen ($\text{A}_{2\text{u}}$, E_{u}) der Anionen zugeordnet (vgl. Abb. 13, 14, 15). Die Abhängigkeit von der Masse des Metalls M in MF_6^{2-} ist nur wenig ausgeprägt.

Die Raman-aktive Libration der Anionen (Bande mittlerer Intensität zwischen 60 cm^{-1} und 85 cm^{-1}) erfolgt um eine C_2 -Achse (vgl. Abb. 6) und hängt über den Bindungsabstand R (M-F) vom Trägheitsmoment der Anionen ab.

Aus dem symmetrieadaptierten Potentialansatz (79)

$$V(\alpha) = 1/2 V_2 (1 - \cos 2\alpha)$$

ergibt sich das Richtmoment $D = 2 V_2$ als zweite Ableitung für die Gleichgewichtslage $\alpha = 0$

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial \alpha^2} \right) = 2 V_2 \cos 2\alpha$$

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial \alpha^2} \right)_{\alpha=0} = 2 V_2 = D$$

Unter Annahme einer harmonischen Drehschwingung läßt sich ein Zusammenhang zwischen beobachteter Librationsfrequenz und Richtmoment D sowie dem Trägheitsmoment J herstellen:

$$\omega^2 = 4 \pi^2 \bar{\nu}^2 c^2 = \frac{D}{J}$$

Bei Rotation eines Oktaeders um eine C_2 -Achse ergibt sich das Trägheitsmoment zu

$$J = 4 m_F R^2$$

und damit

$$\omega^2 = 4 \pi^2 \bar{\nu}^2 c^2 = \frac{D}{J} = \frac{2 V_2}{4 m_F R^2} = \frac{V_2}{2 m_F R^2}$$

Daraus läßt sich die Abhängigkeit der Rotationsbarriere V_2 von Librationsfrequenz und Bindungslänge R (M - F) berechnen

$$V_2 = 8 \pi^2 \bar{\nu}^2 c^2 m_F R^2$$

M	$R' (E_g) / \text{cm}^{-1}$			$R (M-F) / \text{\AA}$	$V_2 / \text{kcal mol}^{-1}$
Si	84	(-)	-	1,69	65
Ge	78	(78)	-	1,76	61
Ti	78	(76)	[nb.]	1,88	69
Sn	62	(61)	[53]	1,90	45
Zr	64	(64)	-	2,00	53
Nb	63	(62)	-	-	-

Tab. 14 Librationsfrequenzen und Potentialbarrieren von $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3] \text{MF}_6$ (79), Frequenzen der Selen- bzw. Tellurverbindungen in runder bzw. eckiger Klammer.

Auf eine Berechnung von V_2 für die Selenanaloga wurde verzichtet, da die Frequenzlagen etwa die gleichen V_2 -Werte wie die entsprechenden Sulfoniumverbindungen erwarten lassen.

Allgemein läßt sich feststellen, daß die Intensitäten der Librationsfrequenzen von Sulfonium- über Selenonium- zu Telluronium - Komplexen stark abnehmen (so konnte $R' (E_g)$ bei $[\text{Te}_2\text{Hg}_3]\text{TiF}_6$ nicht beobachtet werden), was auf den zunehmenden Polarisierbarkeitsunterschied zwischen Kation und Anion zurückzuführen sein dürfte. Die gleiche Tendenz ist auch bei den Valenzschwingungen des extrakomplexen Anions zu beobachten ($\nu_2 (E_g)$ von TiF_6^{2-} konnte in $[\text{Te}_2\text{Hg}_3]\text{TiF}_6$ nicht festgelegt werden).

Interessant ist der Zusammenhang zwischen der Ch - Hg - Valenzschwingung der Rasse A_{1g} und den Gitterkonstanten der isotypen Substanzen.

Ch = S

M	a/Å	c/Å	$\nu_s (A_{1g}) / \text{cm}^{-1}$	$\nu_d (E_g) / \text{cm}^{-1}$
Si	6,98	4,67	279,5	320,5
Ge	6,99	4,81	268	333
Ti	6,99	4,92	262	330
Sn	7,05	5,08	258	326
Zr	7,06	5,17	256	-

Ch = Se

M	a/Å	c/Å	$\nu_s (A_{1g}) / \text{cm}^{-1}$	$\nu_d (E_g) / \text{cm}^{-1}$
Ge	7,05	4,83	185	193
Ti	7,05	4,90	185	194
Sn	7,07	5,06	182	190
Zr	7,18	5,12	178	189

Ch = Te

M	a/Å	c/Å	$\nu_s (A_{1g}) / \text{cm}^{-1}$	$\nu_d (E_g) / \text{cm}^{-1}$
Ti	7,25	4,91	146	131
Sn	7,33	5,06	144	-

Tab. 15 Abhängigkeit der Valenzschwingungen der Rasse A_{1g}
und E_g von den Gitterkonstanten

Die signifikante Erniedrigung der Valenzfrequenz A_{1g} mit wachsenden Gitterkonstanten beruht auf Verlängerung der Hg - Ch - Bindung und / oder Aufweitung des Hg - Ch - Hg - Bindungswinkels, der in die Elemente der G - Matrix eingeht.

Von vielen Molekülen, die eine Gruppierung $X - Ch - X$ ($Ch = \text{Chalkogen}$) enthalten, ist bekannt, daß der Winkel $X - Ch - X$ mit größerem Ch abnimmt; um diesen Trend auch bei $[Ch_2Hg_3]Mf_6$ aufzuzeigen, wurde eine Berechnung von Parametern für die $ChHg_3$ - Baugruppen in einer Valenzkraftfeldnäherung durchgeführt (79). Unter ausschließlicher Berücksichtigung der Matrixelemente F_{11} und G_{11} für ν_s bzw. F_{33} und G_{33} für ν_d folgt:

$$A_1 : \lambda_s = (f + 2f') [(1 + 2 \cos \alpha) \mu_{Ch} + \mu_{Hg}] ;$$

$$E : \lambda_d = (f - f') [(1 - \cos \alpha) \mu_{Ch} + \mu_{Hg}] ;$$

Bei den Raman-aktiven Schwingungen A_{1g} und E_g unter D_{3d} bleiben die Quecksilberatome in Ruhe, was zu der Vereinfachung

$$\mu_{Hg} = 0$$

führt. Es ergibt sich dann:

$$A_{1g} : \lambda_s = (f + 2f') (1 + 2 \cos \alpha) \mu_{Ch} ;$$

$$E_g : \lambda_d = (f - f') (1 - \cos \alpha) \mu_{Ch} ;$$

Zur Lösung des Gleichungssystems wird für die Wechselwirkungskraftkonstante f' ein Anteil von 5 % der Valenzkraftkonstanten f angesetzt

$$f' = 0,05 f$$

Die mathematische Umformung liefert dann Gleichungen für Valenzkraftkonstante bzw. Winkel in Abhängigkeit von den gemessenen Frequenzen.

$$f = \frac{m_{\text{Ch}}}{3} \left(\frac{\lambda_s}{1,1} + \frac{2 \lambda_d}{0,95} \right)$$

$$\cos \alpha = \frac{m_{\text{Ch}}}{3 f} \left(\frac{\lambda_s}{1,1} - \frac{\lambda_d}{0,95} \right)$$

Der Bezug zwischen λ und gemessenem $\bar{\nu}$ wird hergestellt durch

$$\lambda = 4 \pi^2 \bar{\nu}^2 c^2 \cdot 10^{-5} / N_L = 5,891 \cdot 10^{-7} \bar{\nu}^2$$

In Tabelle 16 sind die resultierenden Kraftkonstanten und Winkel zusammengestellt.

Ch = S

M	ν_s / cm^{-1}	ν_d / cm^{-1}	$f / \text{N cm}^{-1}$	$\alpha / ^\circ$
Si	279,5	320,5	1,80	97,4
Ge	268	333	1,88	99,9
Ti	262	330	1,83	100,3
Sn	258	326	1,78	100,4
Zr	256	327	1,79	100,7

Ch = Se

M	ν_s / cm^{-1}	ν_d / cm^{-1}	$f / \text{N cm}^{-1}$	$\alpha / ^\circ$
Ge	185	193	1,69	94,1
Ti	186	194	1,71	94,2
Sn	182	190	1,64	94,3
Zr	178	189	1,61	94,9

(Forts. Tab. 16 von Seite 58):

M	ν_s / cm^{-1}	ν_d / cm^{-1}	$f / \text{N cm}^{-1}$	$\alpha / ^\circ$
Ti	146	132	1,40	89,0
Sn	144	144	1,56	92,7

Tab. 16 Winkel und Kraftkonstanten in $\text{Ch}_2\text{Hg}_3\text{MF}_6$ in einem Modifizierten Valenz - Kraft - Feld

Es zeigt sich, daß der in Tabelle 15 dargestellte Zusammenhang zwischen wachsenden Gitterkonstanten und Aufweitung des Hg - Ch - Hg - Bindungswinkels durch die vorgenommenen Rechnungen in einem Modifizierten - Valenz - Kraft - Feld gestützt wird.

Die Abnahme der Valenzkraftkonstanten f von Schwefel - über Selen - nach Telluranaloga ist nur ein scheinbarer Widerspruch zum HSAB - Konzept von Pearson (4). Durch die hohe Substitution mit dem weichen Quecksilber wird der ursprünglich weiche Charakter der Chalkogenide mit zunehmender Größe nach hart verschoben (92,93).

Interpretationsschwierigkeiten ergaben sich zunächst hinsichtlich einer in sämtlichen Ramanspektren auftretenden, schwachen, aber scharfen Bande zwischen 26 cm^{-1} (Ch = Te) und 29 cm^{-1} (Ch = S). Die minimale Abhängigkeit von der Masse des Zentralanions Ch legt nahe, daß es sich nur um eine Schwingung handeln kann, an der das Chalkogenid nicht beteiligt ist. Der Vergleich mit Abb. 14 läßt nur die Schwingung der Rasse A_{1u} hierfür in Frage kommen, die allerdings Raman-inaktiv ist. Eine Zuordnungsmöglichkeit bietet der Raman-aktive erste Oberton von A_{1u}

$$A_{1u} (-) \times A_{1u} (-) = A_{1g} (R) ,$$

dessen niedere Frequenzlage plausibel wird, wenn man bedenkt, daß es sich bei $A_{1u} (-)$ um eine Torsionsschwingung der Baugruppen gegen-

einander handelt.

Eine ebenfalls in allen Raman-Spektren auftretende Bande zwischen $530 - 550 \text{ cm}^{-1}$ wird zwischen den Schichten eingebautem Wasser zugeordnet. Versuche, diese Annahme durch Austausch von H_2O gegen D_2O zu untermauern, sind geplant.

Schließlich sei noch auf ein grundsätzliches Problem bei der schwingungsspektrometrischen Untersuchung der genannten Substanzen hingewiesen. Bedingt durch die Darstellungsmethodik (die Verbindungen bilden sich bei Einleiten von H_2Ch relativ schnell) sind Fehlordnungen im kristallinen Aufbau nicht auszuschließen, was durch die relative Linienbreite der Pulverreflexe abgeschätzt werden kann. Wie von W. Sterzel gezeigt wurde (94), führt dies bei ausreichendem Fehlordnungsgrad zur Aktivierung von anfangs inaktiven Schwingungen. Obwohl nähere Betrachtungen unterlassen wurden, ist der beschriebene Effekt bei vielen der untersuchten Substanzen in Form sehr schwacher Banden beobachtbar.

- I. 4. Eigenschaften und chemisches Verhalten von Verbindungen der Formel $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3]\text{X}_2$ (Ch = S, Se ; X = F, BF_4 , SbF_6) bzw. $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3]\text{MF}_6$ (Ch = S, Se, Te).
-

Auf Grund ihres polymeren Aufbaus sind die besprochenen Chalkonium - Komplexe unzerstört in keinem Lösungsmittel löslich. Während sie sich gegenüber verdünnten Säuren indifferent verhalten, erfolgt mit konzentrierten Säuren (HCl , HNO_3) meist Anionenaustausch unter Beibehaltung des polymeren Kation-Gerüsts; mit Basen dagegen zersetzen sie sich augenblicklich, mit siedendem Wasser im Verlauf einiger Stunden, unter Bildung von schwarzem HgCh . Thermisch sind die Verbindungen bis 200°C be-

ständig, darüber tritt mehr oder weniger schnell Zersetzung ein, wobei immer HgCh mitentsteht.

Bemerkenswert ist die Lichtempfindlichkeit der beschriebenen Komplexe, die von den Sulfonium- zu den Telluronium-Komplexen stark ansteigt.

Der Effekt der veränderten Polarisierbarkeit des Chalkogens spiegelt sich auch in der Färbung der Substanzen wieder; während Sulfonium-Komplexe rein weiße Festkörper darstellen, sind Selenonium-Komplexe schwach, Telluronium-Komplexe schon deutlicher gelb gefärbt.

Bislang scheiterten alle Versuche zur Herstellung von Einkristallen.

I. 5. Koordinationspolymere Oxonium - Komplexe

des Typs $[\text{O}_2\text{Hg}_3]\text{X}$ ($\text{X} = \text{SO}_4, \text{SeO}_4, \text{CrO}_4$)

Der Vollständigkeit halber und um zwischen den bislang besprochenen Chalkonium-Komplexen und den Oxonium-Komplexen mit polymerem Schichtkation $\infty [\text{O}_2\text{Hg}_3]^{++}$ spektrometrisch Vergleiche ziehen zu können, wurden die begonnenen Arbeiten an $[\text{O}_2\text{Hg}_3]\text{X}$ (46) fortgesetzt und ergänzt.

I. 5.1. Eigenschaften und Strukturbeschreibung

Nach Literaturangaben kristallisiert der Verbindungstyp $[\text{O}_2\text{Hg}_3]\text{X}$ ($\text{X} = \text{SO}_4, \text{SeO}_4, \text{CrO}_4$) trigonal in der Raumgruppe $P3_121 - D_3^4$ mit $Z = 3$ (26, 95).

Die Gitterkonstanten finden sich in folgender Tabelle:

X	a / Å	c / Å
SO ₄	7,03	9,98
SeO ₄	7,15	10,07
CrO ₄	7,13	10,02

Tab. 17 Gitterkonstanten von $[\text{O}_2\text{Hg}_3] \text{X}$ (95)

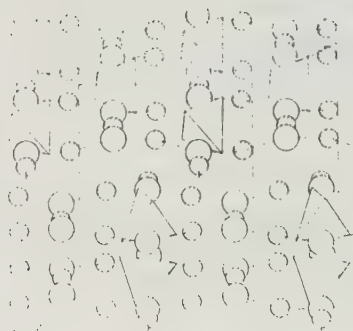
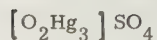


Abb. 16 Struktur von



niium-Sauerstoff hat Lage-Symmetrie C_1 , die Sulfatschwefel Lage-Symmetrie C_2 , was für die Interpretation der Festkörperspektren aufschlußreich ist.

Eine räumliche Darstellung des $[\text{O}_2\text{Hg}_3] \text{SO}_4$ nach G. Bergerhoff (2) zeigt, daß Quecksilber und Sauerstoff das weitmaschige Netz eines zweidimensional koordinationspolymeren Kations $\infty [\text{O}_2\text{Hg}_3]^{2+}$ bilden, in das die extrakomplexen Sulfationen eingelagert sind. Die Atomabstände $R(\text{Hg}-\text{O})$ entsprechen mit 2,03 Å sehr gut dem theoretischen, für homöopolare Bindung errechnetem Wert 2,09 Å. Die Valenzwinkel $\text{O}-\text{Hg}-\text{O}$ scheinen für die verschiedenen Quecksilberatome unterschiedlich zu sein. Nach den bisherigen Ergebnissen beträgt er an dem einen ca. 180° , an den beiden anderen ca. 170° . Der Oxo-

I. 5.2. Schwingungsspektren

In der ermittelten Raumgruppe kommt dem tetraedrischen SO_4^{2-} - Ion Site-Symmetrie C_2 zu. Die Schwingungen des Anions klassifizieren sich nunmehr nach (96)

$$\Gamma_{C_2} = 5a \text{ (IR , R) } + 4b \text{ (IR , R) }$$

Die Beziehungen der Symmetrierassen in T_d und C_2 gehen aus einer Korrelationstafel hervor.

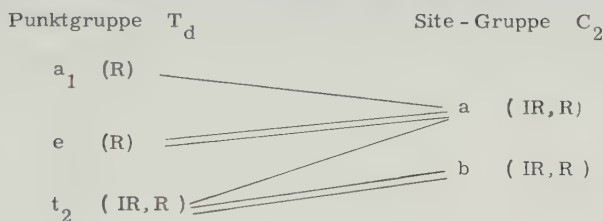


Abb. 17 Korrelation zwischen den Symmetrierassen der Normalschwingungen von SO_4^{2-} in T_d und C_2

Daraus lassen sich folgende Aussagen ableiten:

- 1.) Die zweidimensionale, irreduzible Darstellung in T_d (e) zerfällt in zwei, die dreidimensionale (t_2) in drei eindimensionale; damit sind Bandenaufspaltungen bei ν_2 , ν_3 und ν_4 zu erwarten.
- 2.) Alle auftretenden Schwingungen sind sowohl IR- als auch Raman-aktiv.

Abb. 18a

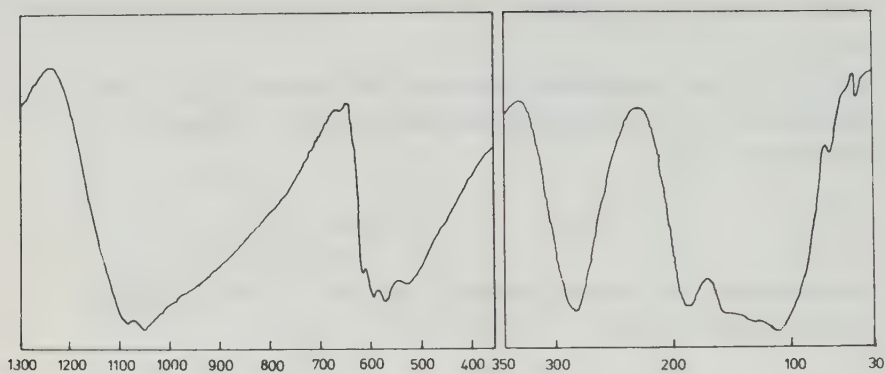


Abb. 18b

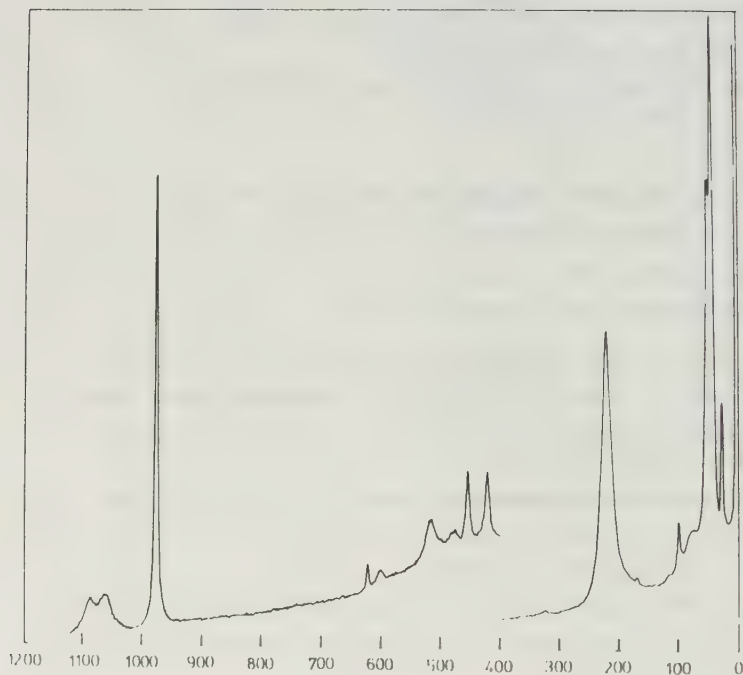


Abb. 18 IR- (a) und Ramanspektrum (b) von $[\text{O}_2\text{Hg}_3]\text{SO}_4$

Tab. 18 Zuordnung der Schwingungen von XO_4^{2-} unter
Site - Symmetrie C_2 (73, 98, 99)

SO_4^{2-} :

IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	Zuordnung
1080 st, br	1088 m, br	ν_3 (a + 2b)
1047	1062	
978 s, br	976 sst, sf	ν_1 (a)
612 st, br	621 s, sf	ν_4 (a + 2b)
591	601	
450 s, br	454 m, sf	ν_2 (2a)
-	421	

CrO_4^{2-} :

IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	Zuordnung
872 st, br	-	ν_3 (a + 2b)
854	-	
-	838 sst, sf	ν_1 (a)
388 st, br	373 m, sf	ν_4 (a + 2b)
378	-	
358 s, br	343 m, br	ν_2 (2a)
324	324	

Forts. Tab. 18 von Seite 65:



IR (cm ⁻¹)		Raman (cm ⁻¹)		Zuordnung
851	st, br	857	Schulter	ν_3 (a + 2b)
-		829	st, sf	ν_1 (a)
412		-		
	st, br			ν_4 (a + 2b)
400		401	s, br	
349		348	s, br	
	s, br			ν_2 (2a)
317		-		

Die Zuordnung von Schwingungsfrequenzen im Teilspektrum des polymeren Kations gestaltet sich schwierig, da noch keine Faktorgruppenanalyse angefertigt werden konnte. Trotzdem wurde in Anlehnung an Arbeiten von J.H.R. Clarke und L.A. Woodward (17), J.H.S. Green (16) sowie W.P. Griffith (97) eine Zuordnung versucht. Als Grundvoraussetzung wird angenommen, daß sich die Frequenzwerte im Teilspektrum des Kations bei wechselndem Anion nur minimal verschieben, während die im Bereich $< 300 \text{ cm}^{-1}$ erwarteten Translationsschwingungen der Anionen massenabhängige Verschiebungen zeigen sollten.

Raman (cm^{-1})	IR (cm^{-1})	Zuordnung
-	569 (558) [564]	ν_{as} (Hg-O)
-	519 (492) [510]	
517 (487) [494]	-	ν_{as} (Hg-O)
480 (452) -	-	
223 (223) [218]	285 (272) -	ν_{s} (OHg ₃)
-	188 (190) -	
-	66 (66) [66]	OHg ₃ -
-	56 (56) [54]	Deformations-
53 (53) -	-	Schwingungen
47 (49) [44]	-	Gitterschwingungen
-	45 (46) [45]	
30 (31) [32]	-	
-	34 (36) [34]	

Tab. 19 Schwingungen des Kations in $[\text{O}_2\text{Hg}_3] \text{X}$; die Werte für $\text{X} = \text{CrO}_4$ stehen in runder, für $\text{X} = \text{SeO}_4$ in eckiger Klammer.

Die Vielzahl der auftretenden Schwingungen erscheint insofern plausibel, als das Koordinationszentrum Oxonium-Sauerstoff nur Lage-Symmetrie C_1 hat, und bedingt durch die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z = 3$ zusätzlich eine Verdreifachung der Schwingungen unter Lage-symmetrie C_1 zu erwarten ist.

Obwohl die röntgenographischen Untersuchungen sehr flache Pyramiden nahelegen, müssen die Spektren der Baugruppe OHg₃ mit einem Pseudo- C_{3v} -Modell diskutiert werden; wie Berechnungen an isolierten OHg₃ -

Baugruppen zeigen, ist nur dann die symmetrische Valenzschwingung um 500 cm^{-1} zu erwarten, während für D_{3h} -Symmetrie ein Erwartungswert von 130 cm^{-1} diskutiert wird (17,97).

Eine im Raman-Spektrum auftretende scharfe Bande mittlerer Intensität (SO_4^{2-} 103 cm^{-1} , SeO_4^{2-} 96 cm^{-1} , CrO_4^{2-} 94 cm^{-1}) kann einer Anionen-Libration zugeschrieben werden. Da hier die Libration um eine C_2 -Achse erfolgt, sollte die Frequenz umgekehrt proportional dem Bindungsabstand im Anion sein ($\bar{\nu} \sim 1/R$) (vgl. I. 3.3.).

Translationsschwingungen der Anionen können im Bereich $160 - 95\text{ cm}^{-1}$ des IR-Spektrums angenommen werden.

Ein Vergleich mit $[\text{O}_2\text{Hg}_3]\text{SeO}_4$ scheiterte an der hohen Untergrundabsorption unterhalb 300 cm^{-1} .

- I. 6. Untersuchungen an einem einkernigen, zweischaligen Oxonium-Komplex der Zusammensetzung $\text{O}(\text{HgJ})_2 (\text{HgOH}) \text{X}$ ($\text{X} = \text{ClO}_4, \text{BF}_4$).
-

Während das dreidimensional verknüpfte Kation $\overset{3}{\infty}[\text{PnHg}_{4/2}]^+$ in Form der Millon'schen Salze und das Kation $\overset{2}{\infty}[\text{ChHg}_{3/2}]^+$ ($\text{Ch} = \text{Element der 6. Hauptgruppe}$) bereits bekannt sind, fehlen Untersuchungen an Verbindungen mit dem Kation $\overset{1}{\infty}[\text{EHg}_{2/2}]^+$ ($\text{E} = \text{Halogen}$). Auf Grund der Überlegungen zur Bildung von Metallo-Komplexen sollten derartige Ketten-Ionen am wahrscheinlichsten mit der weichen Pearson-Base J^- aufgebaut werden können.

Dieses gesuchte Strukturelement könnte in Verbindungen auftreten, für die von Hayek (100) die Zusammensetzung $[\text{Hg}(\text{HgJ}_2)_n](\text{ClO}_4)_2$ ($n=1,2$) angegeben wurde.

I. 6.1. Darstellung und Eigenschaften

In einer geringfügig modifizierten Abwandlung des in (100) beschriebenen Präparationsverfahrens werden kalt gesättigte Lösungen von HgO in 20 % HClO_4 bzw. 20 % HBF_4 unter Erhitzen mit HgJ_2 bis zum Molverhältnis 4 : 1 versetzt. Nach Auflösung des Jodids kristallisieren beim Abkühlen gelbe, blättchenförmige Kristalle aus.

Ihre analytische Zusammensetzung entspricht jedoch nicht der von Hayek angegebenen Stöchiometrie $\text{Hg}_3\text{J}_4 (\text{ClO}_4)$; es handelt sich hierbei um ein basisches Quecksilber (II)-Salz $\text{HgJ}_2 \cdot \text{Hg}(\text{OH}) \text{X}$ ($\text{X} = \text{ClO}_4, \text{BF}_4$), was auf Grund der später durchgeführten Röntgenstrukturanalyse besser als ein Bisjodomercurio-hydroxomercurio-oxonium - Salz $[\text{O}(\text{HgJ})_2(\text{HgOH})] \text{X}$ formuliert werden sollte.

Während sich das von Hayek isolierte Produkt mit Wasser schnell unter HgJ_2 - Abscheidung zersetzen soll, reagiert die hier synthetisierte Substanz erst nach längerem Stehen mit Wasser in der beschriebenen Weise; allerdings scheint das Tetrafluoroborat etwas empfindlicher zu sein.

Interessant ist die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe in Anbetracht der relativ hohen Protonenkonzentration im Reaktionssystem, ebenso wie die Tatsache, daß überhaupt eine Mercurio-oxonium-Gruppierung unter diesen Verhältnissen gebildet werden kann.

1. 6. 2. Strukturuntersuchung an $\text{O}(\text{HgJ})_2(\text{HgOH})\text{ClO}_4$

1. 6. 2. 1. Elementarzelle und Raumgruppe

Orientierende Drehkristall-, Weißenberg- (0. - 3. Schicht) um $[001]$ und Precessionaufnahmen (0. Schicht) längs $[100]$ und $[010]$ der blättchenförmigen Kristalle ergaben LAUE-Symmetrie $2/m$, P-Zelle.

Die den Einkristallaufnahmen entnommenen Gitterkonstanten der primitiven Zelle wurden mittels "least-squares"-Verfeinerung mit 17 standardisierten Pulverreflexen präzisiert (Werte für $\text{O}(\text{HgJ})_2(\text{HgOH})\text{BF}_4$ in Klammer).

$$\begin{array}{llll} a & = & 10,479 & \begin{array}{c} + \\ - \end{array} & 0,004 \text{ \AA} & (10,508 \text{ \AA}) \\ b & = & 13,022 & \begin{array}{c} + \\ - \end{array} & 0,011 \text{ \AA} & (12,879 \text{ \AA}) \\ c & = & 7,545 & \begin{array}{c} + \\ - \end{array} & 0,005 \text{ \AA} & (7,499 \text{ \AA}) \\ \beta & = & 90,31 & \begin{array}{c} + \\ - \end{array} & 0,03^\circ & (91,07^\circ) \end{array}$$

Die Auslöschungsbedingungen

$$\begin{array}{lll} \text{hol} & : & h + l = 2n \\ \text{oko} & : & k = 2n \\ \text{hoo} & : & h = 2n \\ \text{ool} & : & l = 2n \end{array}$$

charakterisierten eindeutig die Raumgruppe $P 2_1/n - C_{2h}^5$. Mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle berechnet sich eine Röntgendichte von $6,31 \text{ g / cm}^3$; die pyknometrische Dichte wurde zu $6,25 \text{ g/cm}^3$ ermittelt ($X = \text{ClO}_4$).

I. 6.2.2. Strukturbestimmung mit Daten von einem automatischen Vierkreisdiffraktometer

Da Versuche zum Rundscheifen der dünnen Blättchen zu Kugeln scheiterten, wurde zur Intensitätsmessung für den dreidimensionalen Datensatz ein Kristallblättchen mit den Abmessungen $0,013 \text{ cm} \times 0,005 \text{ cm} \times 0,0006 \text{ cm}$ verwendet. Die ungünstige Geometrie in Verbindung mit dem linearen Absorptionskoeffizienten $\mu = 520 \text{ cm}^{-1}$ ließ je nach Stellung des Kristalls unterschiedliches Absorptionsverhalten erwarten ($\mu \cdot r = 6,76$ für $r = 0,013 \text{ cm}$, $0,31$ für $r = 0,0006 \text{ cm}$), so daß prinzipiell mit verfälschten Intensitäten zu rechnen war. Da jedoch kein Rechenprogramm zur Verfügung stand, mußte an dieser Stelle auf eine Absorptionskorrektur verzichtet werden. Eine lineare Absorptionskorrektur wurde ebenfalls wegen der anisotropen Kristallform unterlassen.

Für die Datensammlung stand ein computergesteuertes Vierkreisdiffraktometer (Typ Y 290, Fa. Hilger-Watts) zur Verfügung. Die Messungen wurden mit graphitmonochromatisierter $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung im $\omega / 2 \Theta$ -Scanverfahren durchgeführt. Die Meßzeiten für Untergrund und Reflex wurden gleich gewählt. Der Peak wurde innerhalb eines Scan-Bereichs, bei dem auch breite Peaks voll erfaßt werden, in Schritten von $0,01^\circ$ durchfahren und die Gesamtintensität durch Summation über alle Punktmessungen ermittelt.

Insgesamt wurden im Quadranten $h, -k, +l$ zwischen $0^\circ \leq \vartheta \leq 30^\circ$ 1300 Reflexe vermessen. Nach Untergrund- und Lorentz-Polarisations-Korrektur standen noch 1135 unabhängige Reflexe für eine dreidimensionale Patterson-Synthese zur Verfügung, nachdem sämtliche Reflexe, deren Streufaktoren kleiner waren, als die für einzelne Intensitätsgruppen gewichtete Standardabweichung 3σ (101), als unbeobachtet gewertet wurden.

Die Raumgruppe $P 2_1/n$ besitzt neben vier parameterlosen, zweizähligen Punktlagen mit der Punktsymmetrie $\bar{1}$ noch eine vierzählige Punktlage mit Punktsymmetrie 1

$$4 e \quad \begin{array}{l} x, y, z ; \quad \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z ; \\ \bar{x}, \bar{y}, \bar{z} ; \quad \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z ; \end{array}$$

Das Fehlen starker Vektoren in der dreidimensionalen Patterson-Synthese bei $\frac{1}{2} 00$ und $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ ließ von vornherein Modelle mit Schweratomen in Symmetriezentren nicht zu. Da Vektoren r_{ik} , die einem kovalenten Bindungsabstand $R(\text{Hg-J})$ ($\approx 2,6 \text{ \AA}$) zugeordnet werden konnten, fehlten, durfte angenommen werden, daß die auftretenden Patterson - Maxima nur von Hg - Hg - Vektoren herrührten. Trotzdem erschien die Modellfindung durch Auswertung der Vektormaxima auf der Harkerebene u $\frac{1}{2} w$ bzw. Harkergeraden $0v \frac{1}{2}$ zu unübersichtlich, so daß auf die Superpositionsmethode (102) zurückgegriffen wurde.

Die Resymmetrisierung ergab ein Modell für die Quecksilberatome, wobei der Nullpunkt so festgelegt ist, daß Quecksilber folgende x, y, z - Parameter erhält:

	x	y	z
Hg (1)	0,25	0,32	0,47
Hg (2)	0,45	0,32	0,87
Hg (3)	0,52	0,17	0,50

Alle anderen möglichen Modelle waren zu dem beschriebenen symmetrieäquivalent.

Nach Verfeinerung der Quecksilber-Koordinaten in mehreren "least - squares" -Zyklen ($R = 0,33$), konnten einer dreidimensionalen Fourier-Synthese die vorläufigen x, y, z - Parameter der Jod-Atome entnommen werden:

	x	y	z
J (1)	0,50	0,37	0,19
J (2)	0,68	0,04	0,35

Bei der folgenden Koordinaten-Verfeinerung des Schweratommodells konvergierte der R-Wert bei $R = 0,18$.

Durch die folgenden Differenzen-Fourier-Synthesen konnten ohne Schwierigkeiten die Parameter der leichteren Atome bestimmt werden. Die Schweratom-Maxima zeigten hierbei starke Anisotropieeffekte; weitere Nebenmaxima waren nicht vorhanden. Mit isotropen Temperaturfaktoren verbesserte sich der R-Wert nach sechs Iterationen auf 0,15, wobei die Parameteränderung im letzten Zyklus weniger als 0,2 % der berechneten Standardabweichung betrug.

Die Einführung anisotroper Temperaturfaktoren brachte eine Erniedrigung des Zuverlässigkeitswertes auf $R = 0,10$.

Zu diesem Zeitpunkt war klar, daß eine weitere Verbesserung nur noch durch eine Absorptionskorrektur möglich war, zumal alle beobachteten und berechneten Strukturfaktoren größenordnungsmäßig vergleichbar waren.

I. 6.2.3. Absorptionskorrektur auf empirischer Grundlage

Auf Darstellungen des reziproken Gitters der Ebenen $hk\bar{l}$ konnte rein empirisch festgestellt werden, daß ein durch die Achsen a^* und b^* aufgespannter Quadrant durch eine Gerade mit dem l -abhängigen Steigungswinkel $\varphi = \arctg h/k$ in zwei Bereiche geteilt werden kann, in denen einheitlich $F_o > F_c$ bzw. $F_o < F_c$ ist. Für dieses typische Absorptionsprofil sollte eine Korrekturfunktion $A(l)$ existieren, durch die eine Korrektur der F_o -Werte nach

$$F_{o, \text{corr.}} = A \cdot F_o$$

bewirkt wird,

Grundsätzlich kann vorliegendes Absorptionsverhalten durch die Funktion

$$A(\varphi) = K(\varphi) + (\cos 2\varphi) \cdot L(\varphi)$$

korrigiert werden, wobei im vorliegenden Fall $K(\varphi)$ den gemittelten Korrekturfaktor bei $\varphi = 45^\circ$ darstellt, während von $K(\varphi) + L(\varphi)$ die F_0 -Werte von 0kl bzw. h0l korrigiert werden; dabei können die Werte $K(\varphi)$ und $L(\varphi)$ so aus dem reziproken Gitter entnommen werden, daß sie einem durchschnittlichen Korrekturfaktor für $\varphi = 45^\circ$ und $\varphi = 90^\circ$ entsprechen.

Wie sich zeigt, weicht dann das tatsächliche Absorptionsprofil jedoch gegen $\varphi = 0^\circ$ stark von dem durch die gegebene Funktion $A(\varphi)$ beschriebenen Verhalten ab. Um mathematischen Schwierigkeiten bei der Formulierung einer Gesamt-Korrekturfunktion aus dem Wege zu gehen, wurde deshalb vereinbart, der Korrekturfunktion $A(\varphi)$ bei einem Winkel $\varphi < \varphi'(1)$ eine Funktion $e^{(\varphi' - \varphi) M(1)} - 1$ zuzuaddieren, so daß sich für Reflexe 0kl der durchschnittliche Korrekturfaktor als $A(\varphi) = K(\varphi) + (\cos 2\varphi) L(\varphi) + (e^{\varphi'(1) M(1)} - 1)$ darstellt. Die Werte $\varphi'(1)$ und $M(1)$ werden wie $K(\varphi)$ und $L(\varphi)$ so gewählt, daß sie für $\varphi = 0^\circ$ einen durchschnittlichen Korrekturfaktor erzeugen und bei $\varphi' = \varphi$ die Korrektur mit $A(\varphi) = K(\varphi) + (\cos 2\varphi) L(\varphi)$ ausreichend ist.

Die beschriebene Korrekturoperation wurde in ein Rechenprogramm gefaßt und in die Strukturfaktorrechnung eingebaut. Ausgehend von den ohne Absorptionskorrektur erhaltenen Parametern wurde bei der Verfeinerung in 10 Zyklen ein Zuverlässigkeitswert von $R = 0,062$ erreicht.

Die verwendeten Atomstreuaktoren wurden den Internationalen Tabellen entnommen (103).

I. 6.2.4. Beschreibung der Struktur

Die unter Berücksichtigung der Absorptionskorrektur erhaltenen Parameter der einzelnen Atomlagen sowie die zugehörigen anisotropen Temperaturfaktoren B_{ik} sind in den Tabellen 20 und 21 zusammengestellt.

	x	y	z	Erläuterung
Hg (1)	0,2479	0,3192	0,4762	<u>Hg</u> - OH
Hg (2)	0,4429	0,3160	0,8732	<u>Hg</u> - J (1)
Hg (3)	0,5262	0,1689	0,5055	<u>Hg</u> - J (2)
J (1)	0,5126	0,3689	0,1864	<u>J</u> - Hg (2)
J (2)	0,6711	0,0390	0,3484	<u>J</u> - Hg (3)
Cl	0,2593	0,1095	0,1095	
O (1)	0,4037	0,2791	0,6235	Oxonium-Sauerstoff
O (2)	0,0927	0,3479	0,3354	Hydroxyl-Sauerstoff
O (3)	0,2371	0,1989	0,0061	
O (4)	0,1766	0,0312	0,0559	Sauerstoff in ClO_4^-
O (5)	0,3838	0,0706	0,0887	
O (6)	0,2391	0,1313	0,3132	

Tab. 20 Endparameter von $\text{O}(\text{HgJ})_2(\text{HgOH})\text{ClO}_4$

	B_{11}	B_{12}	B_{13}	B_{22}	B_{23}	B_{33}
Hg (1)	431	44	- 185	416	- 47	1033
Hg (2)	463	41	- 85	634	- 114	909
Hg (3)	432	91	45	497	- 169	1382
J (1)	720	131	- 104	626	- 42	963
J (2)	498	12	156	426	- 65	1476
Cl	446	668	- 44	243	159	1358
O (1)	331	304	332	357	- 123	521
O (2)	187	89	186	660	385	1406
O (3)	590	- 147	- 485	346	187	2632
O (4)	2255	- 468	392	259	- 344	1043
O (5)	905	579	175	1381	- 57	1340
O (6)	3022	91	903	1483	- 872	927

Tab. 21 Anisotrope Temperaturfaktoren B_{ik} (alle Werte $\times 10^{-5}$)

Die wichtigsten Atomabstände und Winkel der Struktur des $O(HgJ)_2 (HgOH)ClO_4$ sind in Tabelle 22 zusammengefaßt. Die Numerierung der Atome entspricht der von Tabelle 20 .

Tab. 22 Abstände und Winkel in $\text{O}(\text{HgJ})_2 (\text{HgOH}) \text{ClO}_4$:

a) Koordination des Oxonium-Sauerstoffs O (1)

Atom 1	Atom 2	Abstand (Å)
O (1)	Hg (1)	2,04 $\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$ 0,03
O (1)	Hg (2)	1,99 $\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$ 0,03
O (1)	Hg (3)	2,12 $\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$ 0,03
Winkel (°)		
Hg (1) - O (1) - Hg (2)		128,1 $\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$ 1,0
Hg (1) - O (1) - Hg (3)		115,4 $\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$ 0,6
Hg (2) - O (1) - Hg (3)		116,0 $\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$ 0,6

b) Koordination der Quecksilberatome

Atom 1	Atom 2	Abstand (Å)
Hg (1)	O (1)	2,04 $\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$ 0,03
Hg (1)	O (2)	1,98 $\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$ 0,03
Hg (2)	O (1)	1,99 $\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$ 0,03
Hg (2)	J (1)	2,57 $\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$ 0,004
Hg (3)	O (1)	2,12 $\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$ 0,03
Hg (3)	J (2)	2,57 $\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$ 0,004
Winkel (°)		
O (1) - Hg (1) - O (2)		175,9
O (1) - Hg (2) - J (1)		175,0
O (1) - Hg (3) - J (2)		177,2

c) Bindungsverhältnisse im Chlorat (VII) - Anion

Atom 1	Atom 2	Abstand (Å)
Cl	O (3)	1,42 $\pm$ 0,04
Cl	O (4)	1,40 $\pm$ 0,05
Cl	O (5)	1,41 $\pm$ 0,05
Cl	O (6)	1,57 $\pm$ 0,05
Winkel (°)		
O (3) - Cl - O (4)		109,9 $\pm$ 2,7
O (3) - Cl - O (5)		112,5 $\pm$ 3,2
O (3) - Cl - O (6)		111,4 $\pm$ 3,4
O (4) - Cl - O (5)		106,1 $\pm$ 3,4
O (4) - Cl - O (6)		109,2 $\pm$ 3,4
O (5) - Cl - O (6)		107,5 $\pm$ 3,6

I. 6.2.5. Diskussion und Vergleich der Struktur mit anderen
Mercurio-oxonium - Komplexen

Gekennzeichnet wird die Struktur von zwei Bauelementen, dem Bisjodo-mercurio-hydroxomercurio-oxonium - Kation und dem Chlorat (VII) - Anion, wobei zwischen den Baugruppen verschiedene schwache Wechselwirkungen bestehen, die ihre Geometrie charakteristisch beeinflussen.

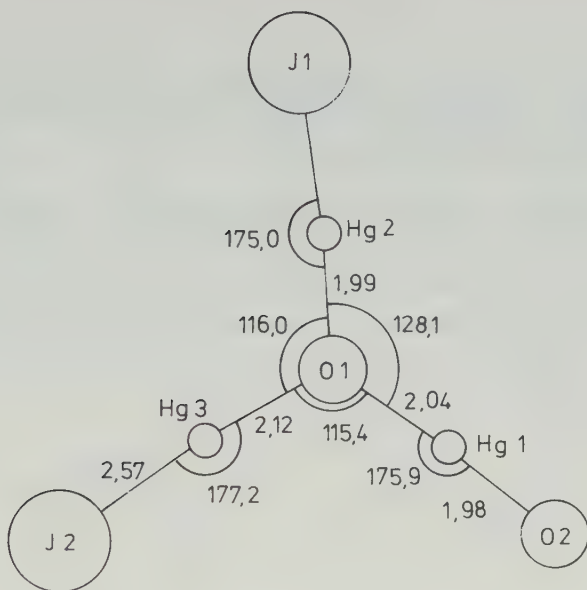


Abb. 19 Die Baugruppe $[O(HgJ)_2(HgOH)]^+$

Wie Abb. 19 zeigt, ist das Kation planar gebaut (Winkelsumme an O (1) ist 360°), jedoch ist die Koordination des Oxonium-Sauerstoffs nicht die eines gleichseitigen Dreiecks, wie etwa im Trichloromercurio-oxoniumchlorid (18, 19, 20), in dem die exakte Trigonalität allerdings durch die spezielle Lage des Sauerstoffs erzwungen wird. Wie im genannten Beispiel ist die Planarität des Kations überraschend, da das freie Elektronenpaar des Sauerstoffs eine pyramidale Anordnung erzwingen sollte. Durch Neutronenbeugungsuntersuchungen konnte bei $O(HgCl)_3Cl$ eine sehr flache, pyramidale Anordnung (Winkel Hg-O-Hg 118°) gefunden werden, die auch im vorliegenden Fall grundsätzlich möglich wäre.

Bei tatsächlicher Planarität wären zwei Erklärungsmöglichkeiten vorhanden:

- 1) Es können Doppelbindungsanteile der Hg-O-Bindung diskutiert werden (17).

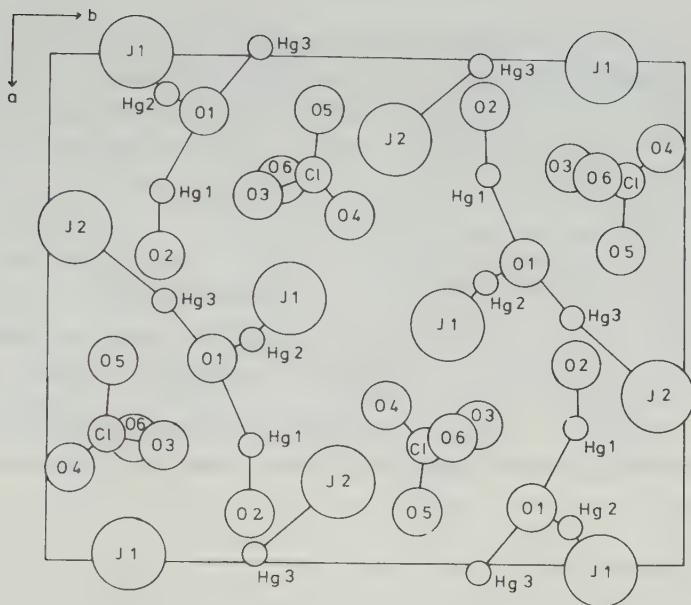


Abb. 21 Projektion des Elementarzelleninhalts von $O(HgJ)_2(HgOH)ClO_4$ längs $[001]$ zur Ermittlung der Abstände und Verknüpfungsverhältnisse.

Der verlängerte Abstand zwischen dem Oxonium-Sauerstoff O (1) und dem Quecksilber Hg (3) resultiert wahrscheinlich aus der Annäherung des Hydroxyl-Sauerstoffs O (2) einer benachbarten Baugruppe bis auf $2,59 \text{ \AA}$, während die Entfernung zum anderen, ebenfalls mit Jod koordinierten Quecksilber Hg (2) dann $2,68 \text{ \AA}$ beträgt. Zum gleichen Ergebnis führt eine Betrachtung der Abstände zwischen den drei Quecksilberatomen und jeweils den, ihrer "zweiten" Koordinationssphäre am nächsten liegenden Sauerstoffatomen von benachbarten Baugruppen (Kation oder Anion).

Zweitnächste Nachbarn von Hg (1)

O (4) in 2,89 Å ; O (6) in 2,75 Å

Zweitnächste Nachbarn von Hg (2)

O (2) in 2,68 Å ; O (3) in 2,83 Å

Zweitnächste Nachbarn von Hg (3)

O (2) in 2,59 Å ; O (3) in 2,80 Å

Zum Vergleich: Die Summe der van der Waal'schen Radien von Sauerstoff und Quecksilber beträgt (1,40 Å (68) - 1,50 Å (6)) = 2,90 Å .

Summarisch gesehen ist also Atom Hg (3) am nächsten von zusätzlichen Sauerstoffatomen umgeben, das vergleichbare Atom Hg (2) in geringerem Maße.

Betrachtet man die Chlor-Sauerstoff-Abstände im Anion, so weicht der Abstand Cl - O (6) mit 1,57 Å deutlich von den andern ab (Tab. 22c). Nimmt man an, daß die relative Positivierung des Quecksilberatoms Hg (1) größer ist als die von Hg (2) bzw. Hg (3) und zwar wegen seiner charakteristischen Koordination durch 2 elektronegative Sauerstoffatome (O (1) und O (2)) und berücksichtigt man die Tatsache, daß O (6) genau auf der Verbindungsstrecke zwischen Cl und Hg (1) liegt, so wird die Verlängerung der Cl-O -Bindung auf Grund elektrostatischer Wechselwirkung erklärbar; es resultiert dann ein Abstand Hg (1) - O (6) von 2,75 Å .

Da die Bindungsverlängerung gleichzeitig eine Störung des Mesomeriegleichgewichts im ClO_4^- - Ion bewirkt, wird verständlich, weshalb die drei anderen Cl - O - Bindungen gegenüber dem ungestörten Tetraeder (R (Cl-O) = 1,45 Å (62)) kürzer werden, da sich notwendigerweise ihr Doppelbindungscharakter etwas verstärkt.

Der stärker kovalente Charakter der Quecksilber - Jod - Bindung verhindert offensichtlich einen Einfluß der "zweiten" Koordinationssphäre auf die Bindungslänge. Sie liegt mit $2,57 \text{ \AA}$ deutlich unter den für Quecksilber(II) - jodide (HgJ_2 : $R(\text{Hg-J}) = 2,783 \text{ \AA}$; HgJ_2 : $R(\text{Hg-J}) = 2,683 \text{ \AA}$; HgJ_2 : $R(\text{Hg-J}) = 2,617 \text{ \AA}$) ermittelten Werten (6, 104, 105), was für terminale, an Quecksilber der charakteristischen Koordinationszahl 2 gebundene Jodatome nicht verwunderlich ist. Für digonal in einer Kette $\infty [\text{HgJ}]^+$ an Quecksilber (KZ_{char.} = 2) gebundene Jodatome wurde ein Abstand von $R(\text{Hg-J}) = 2,62 \text{ \AA}$ ermittelt (vgl. II. 1.2.4.).

Allerdings liegt der Wert von $2,57 \text{ \AA}$ noch deutlich über einem von C. Feige und H. Hartmann (127) aus dem Mikrowellenspektrum von CH_3HgJ erhaltenen Abstand $R(\text{Hg} - \text{J}) = 2,528 \text{ \AA}$ für terminale Jodatome. Tatsächlich resultieren bei Annahme des Wertes $2,15 \text{ \AA}$ für den Berührungsradius des Jods (68) zum Teil beträchtliche Wechselwirkungen zu benachbarten Quecksilberatomen, aber auch zu benachbarten Sauerstoffatomen.

Zweitnächste Nachbarn von J (1)

Hg (1) in $3,60 \text{ \AA}$; O (3) in $3,48 \text{ \AA}$
 Hg (3) in $3,56 \text{ \AA}$; O (4) in $3,50 \text{ \AA}$
 O (4) in $3,52 \text{ \AA}$

Zweitnächste Nachbarn von J (2)

Hg (1) in $3,46 \text{ \AA}$; O (4) in $3,57 \text{ \AA}$
 Hg (2) in $3,43 \text{ \AA}$; O (6) in $3,52 \text{ \AA}$
 Hg (3) in $3,59 \text{ \AA}$;

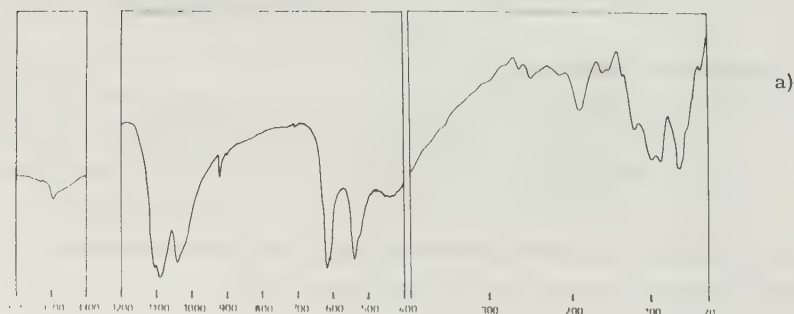
Die Diskussion der unterschiedlichen Hg - O (1) - Abstände bleibt durch die zusätzliche Koordination der Quecksilberatome in "zweiter" Sphäre

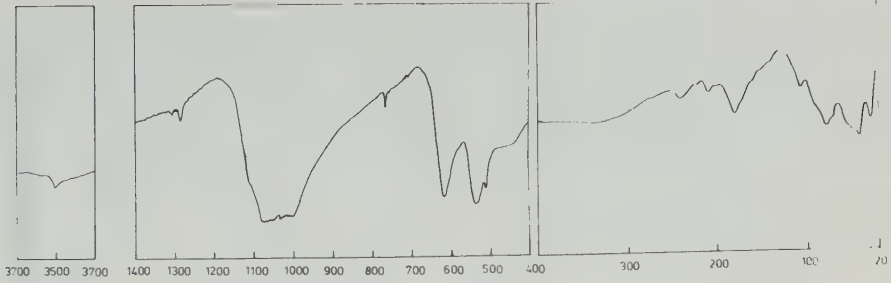
durch Jod letztlich unberührt; zwar ist der Kontakt zu Hg (2) sehr eng, dafür ist das bindungsmäßig vergleichbare Hg (3) von zwei zweitnächsten Jodatomen umgeben. Die Annäherung zweier Halogenatome an Hg (1) ist nicht weiter erstaunlich, wenn man dessen relative Positivierung in Rechnung stellt.

Auf Grund der verschiedenen Koordinationszahl des Jods zu Metallatomen könnten unterschiedliche Hg - J - Bindungslängen auftreten; durch die enge Beziehung zu zwei bzw. drei Sauerstoffatomen wird jedoch anscheinend die koordinative Umgebung beider Halogenatome vergleichbar. Auf Abbildungen der diskutierten Koordinationspolyeder der verschiedenen Quecksilberatome wird verzichtet, da jeglicher Bezug zu regulären geometrischen Gebilden fehlt.

I. 6.3. Zuordnungsversuch der Schwingungsspektren

Abb. 22 IR-Spektren von $O(HgJ)_2(HgOH)X$; $X = ClO_4$ (a),
 $X = BF_4$ (b) :

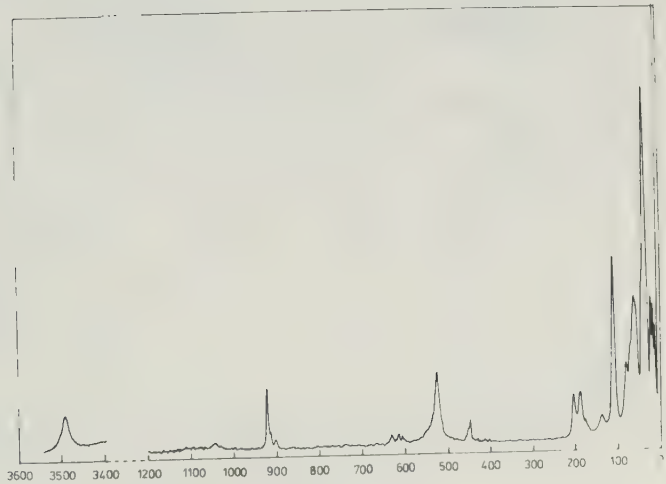




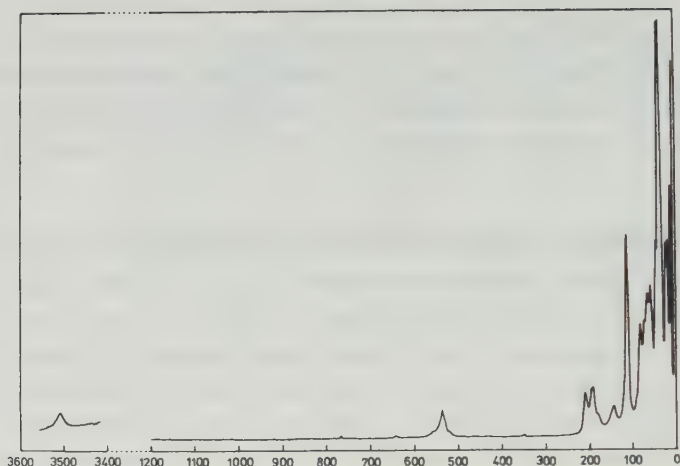
b)

Abb. 23 Raman-Spektren von $O(HgJ)_2 (HgOH) X$;
 $X = ClO_4$ (a) , $X = BF_4$ (b) :

a)



b)



Raman (cm^{-1})	IR (cm^{-1})	Zuordnung
1045 (1050) s, br	1106 (1110) 1090 (1070) st, br 1040 (1000)	ν_3
925 (768) m, sf 911 905	921 (766) m, sf	ν_1
625 (522) s, br 615	619 (515) 610 st, sf	ν_4
458 (351) s, sf 450 (336)	440 (353) s, br - -	ν_2

Tab. 23 Innere Schwingungen der Anionen in $\text{O}(\text{HgJ})_2(\text{HgOH})\text{X}$;
 ($\text{X} = \text{ClO}_4$ (73, 107, 108), BF_4 (71, 72, 73); die Werte
 für $\text{X} = \text{BF}_4$ stehen in Klammer.

Nur die Frequenzlagen für ν_1 und ν_3 dürfen als exakt gelten, da ν_2 und ν_4 teilweise vom Kationen-Teilspektrum überlagert werden (vgl. Abb. 22, 23). Die Aufspaltung der nicht entarteten Schwingung ν_1 (a_1) im $O(HgJ)_2(HgOH)ClO_4$ resultiert aus den stark verschiedenen Chlor-Sauerstoff - Abständen. Wegen der Teilspektren-Überlagerung kann die erwartete Dreifachaufspaltung von ν_4 nicht beobachtet werden; das "Splitten" in 2 Komponenten für ν_2 ist, wie in anderen Beispielen gezeigt (vgl. I. 5.2.), offensichtlich gering und entzieht sich vermutlich wegen zu geringer Bandenintensität im IR - Spektrum der Beobachtung. Die geringe Intensität von ν_3 im Raman-Spektrum scheint ebenfalls die Ursache für die dort fehlende Aufspaltung zu sein.

Zur Diskussion des Kation-Teilspektrums ist es nützlich, idealisierte C_{2v} -Symmetrie anzunehmen, um die $3n-6$ Valenzschwingungen ($3n-6 = 15$ für das Schweratomgerüst, $3n-6 = 18$ für das Gerüst einschließlich Proton) zu klassifizieren.

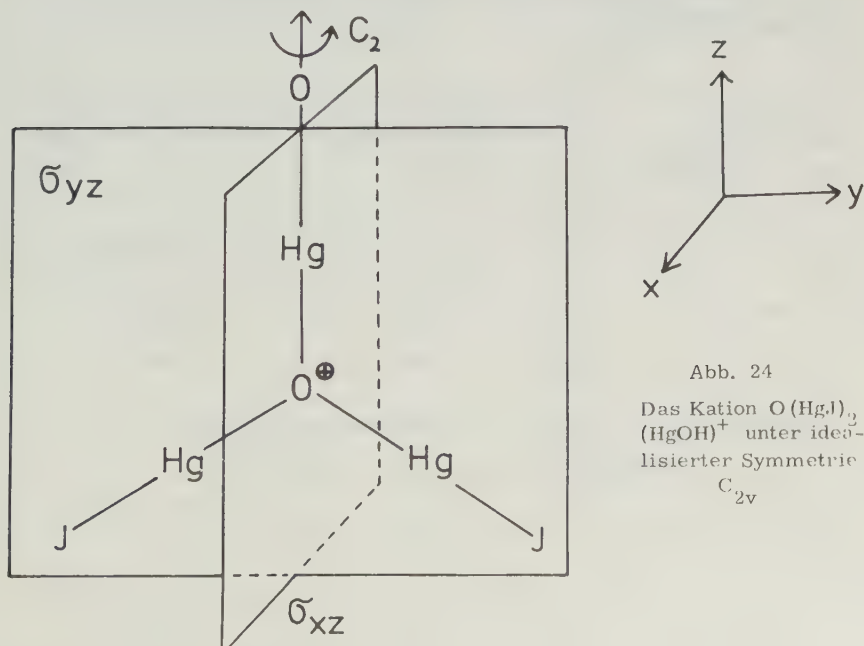


Abb. 24

Das Kation $O(HgI)_2(HgOH)^+$ unter idealisierter Symmetrie C_{2v}

Die Klassifizierung der 15 Schweratomgerüst-Schwingungen in C_{2v} erfolgt nach einer von G. Herzberg angegebenen Methode (106).

$$\begin{array}{rclclcl}
 a_1 & : & 3 m + 2 m_{xz} + 2 m_{yz} + m_o & - 1 & = & 6 \\
 a_2 & : & 3 m + m_{xz} + m_{yz} & - 1 & = & 1 \\
 b_1 & : & 3 m + 2 m_{xz} + m_{yz} + m_o & - 2 & = & 3 \\
 b_2 & : & 3 m + m_{xz} + 2 m_{yz} + m_o & - 2 & = & 5 \\
 & & & & & \hline
 & & & & & 15
 \end{array}$$

Dabei wurde eingesetzt:

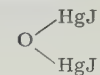
m (Zahl der unter keiner Symmetrieeoperation invarianten Atome) = 0
 m_o (Zahl der unter allen Symmetrieeoperationen invarianten Atome) = 3
 m_{xz} (Zahl der nur unter σ_{xz} invarianten Atome) = 0
 m_{yz} (Zahl der nur unter σ_{yz} invarianten Atome) = 2

Die zu subtrahierenden Zahlen berücksichtigen Rotations- bzw. Translationsfreiheitsgrade.

In folgender Tabelle sind die gefundenen Schwingungsfrequenzen registriert und versuchsweise mit einer Zuordnung versehen. Leider ließ die Qualität der FIR - Spektren zu wünschen übrig.

Raman (cm^{-1})	IR (cm^{-1})	Zuordnung
3497 (3513) s, sf	3485 (3501) s, sf	ν OH
-	1311 (1284) s, sf	δ OH
641 (641) s, sf	620 (619) st, sf	ν HO-Hg O (a_1)
544 (557) Schulter	541 (542) st, sf	ν OHg ₃ (a_1 , b_2)
534 (538) m, sf	527 (527) Schulter	

Forts. Tab. 24 von Seite 88 :

Raman (cm^{-1})	IR (cm^{-1})	Zuordnung
- (435) s, br	440 (460) Schulter	ω Hg - O - H
	245 (242) s, br	?
212 (212) m, sf	210 (204) s, br	γ OHg_3 (b_1)
196 (197)		
m, br	-	ν HgJ (a_1, b_2)
- (193)		
184 (185) Schulter	186 (184) st, br	δ O - Hg - O (b_2)
146 (147) m, br	148 (-) s, br	ν HO-Hg-O  (a_1)
115 (115) st, sf	115 (114) Schulter	ν_s  (a_1)
85 (84)	95 (84)	
69 (74) m, sf	83 (75) m, br	δ O - Hg - J
61 (65)	60 (63)	
48 (49)	50 (47)	
42 (41) sst, sf	Schulter m, br	
- (38)	33 (34)	δ - O 
	- (-)	
25 (25)		
20 (21)	-	?
15 (15)		

Tab. 24 Schwingungen des Kations $\text{O}(\text{HgJ})_2(\text{HgOH})^+$;
die Werte für $\text{X} = \text{BF}_4$ stehen in Klammer.

Als Interpretationsgrundlage diene die bereits bei den koordinationspolymeren Oxonium-Komplexen $[\text{O}_2\text{Hg}_3]\text{XO}_4$ verwendete Literatur (16, 17, 97), sowie Angaben von K. Nakamoto (73) über die Hydroxylgruppierung. Der Wert für $\nu(\text{Hg}-\text{J})$ (gemittelt 195 cm^{-1}) scheint realistisch zu sein; im CH_3HgJ , mit ebenfalls terminalen Jod-
atomen, wird für $\nu(\text{Hg}-\text{J})$ 169 cm^{-1} (109) in $(\text{HgJ})^+$ bzw.
 $(\text{H}_2\text{OHgJ})^+$ 191 cm^{-1} (110) gefunden; stellt man in Rechnung, daß
im vorliegenden Kation wegen des benachbarten, formal geladenen Sauer-
stoffs das Quecksilber eine gewisse Positivierung erfährt, so wird die
hypsochrome Frequenzverschiebung plausibel. Bezüglich des Schwingungs-
verhaltens des Quecksilber - Sauerstoff - Gerüsts wäre es nützlich, Mes-
sungen am Trischloromercurio-oxonium-chlorid durchzuführen; die Ar-
beiten hierzu sind im Gang.

II. Mercurio - jodonium - Komplexe

Da die Versuche zur Darstellung von Mercurio-jodonium - Komplexen, ausgehend von den Untersuchungen Hayeks (100), zunächst fehlgeschlagen waren, gleichzeitig aber durch die Arbeiten von H. Morse (33), sowie durch neuere Literaturangaben (110) (J.H.R. Clarke und L.A. Woodward berichten über die Existenz der Komplexe HgJ^+ und Hg_2J^{3+} in Lösung) konkrete Hinweise über ihre Existenz vorliegen, wurden die präparativen Versuche auf das System $\text{Hg}^{2+} / \text{J}^- / \text{MF}_6^{2-}$ (M = Ti, Sn, Zr) ausgedehnt. Dies erschien insofern lohnend, als einerseits die spektrometrischen Daten für MF_6^{2-} - Ionen, die aus den entsprechenden Chalkonium-Komplexen gewonnen wurden, vervollständigt und überprüft werden konnten, andererseits die Kenntnis ihres spektroskopischen Verhaltens die Spektren der erwarteten Substanzen vereinfacht.

II. 1. Komplexe der Zusammensetzung $(\text{HgJ})_2\text{MF}_6$ (M = Ti, Sn, Zr)

II. 1.1. Darstellung

Beim Umsatz von konzentrierten Lösungen von HgO in 40 % Flußsäure, die MF_6^{2-} - Anionen enthält, mit 57 % Jodwasserstoffsäure erhält man gelblich weiße Niederschläge der Zusammensetzung $(\text{HgJ})_2\text{MF}_6$. Während sich $(\text{HgJ})_2\text{TiF}_6$ leicht bildet, muß zur Darstellung von $(\text{HgJ})_2\text{SnF}_6 / \text{ZrF}_6$ leicht erwärmt werden, um mitentstandenes HgJ_2 in das gewünschte Produkt umzuwandeln; die vermutete Ursache liegt in der geringeren Löslichkeit von HgO in " H_2SnF_6 " bzw. " H_2ZrF_6 ". Ein $(\text{HgJ})_2\text{SiF}_6$ konnte auf dem beschriebenen Weg bislang nicht erhalten werden, was möglicherweise auf die kürzeren Bindungsabstände dieses Ions zurückzuführen ist (vgl. II, 1.2.4.).

Von $(\text{HgJ})_2\text{TiF}_6$ konnten auf folgendem Weg Einkristalle für eine Röntgenstrukturaufklärung gewonnen werden: Einer konzentrierten Lösung von K_2TiF_6 in 40 % Flußsäure wird HgO bis zur Sättigung zugegeben; in der Siedehitze darin gelöstes HgJ_2 kristallisiert beim Erkalten wieder aus und wandelt sich im Verlauf von ca. 14 Tagen in farblose, stäbchenförmige Kristalle von $(\text{HgJ})_2\text{TiF}_6$ um. Die in geringem Maße daran haftenden roten bis orangen Kristalle könnten dahingehend untersucht werden, ob es sich noch um rotes HgJ_2 oder um HgJ_2 , in das bereits TiF_6^{2-} -Ionen eindiffundiert sind, also um Zwischenphasen handelt, was für den Mechanismus der Gitterumwandlung interessant sein könnte.

II. 1.2. Strukturbestimmung an $(\text{HgJ})_2\text{TiF}_6$

Da die Baugruppe $(\text{HgJ})^+$ isoelektronisch zu AuJ ist, liegt der Schluß nahe, daß beide ähnliche Strukturmerkmale aufweisen. Literaturangaben zufolge (111, 112) kristallisiert AuJ tetragonal in $P 4_2/\text{ncm} - D_{4h}^{16}$, und besteht aus planaren, am Jod gewinkelten Ketten der Symmetrie D_{2h} .

Nach der Symmetrieanalyse einer isolierten Kette (Faktorgruppe D_{2h} nach der Liniengruppe) klassifizieren sich die möglichen Schwingungen nach (34).

$$\begin{aligned} \Gamma = & a_g(R) + b_{1g}(R) + b_{3g}(R) + a_u(-) + b_{1u}(IR) + \\ & + 2 b_{2u}(IR) + 2 b_{3u}(IR) \end{aligned}$$

In den Raman-Spektren sollten demnach drei Schwingungen der Ketten auftreten.

Wie Abb. 25 zeigt, stimmen die Spektren von AuJ und $(\text{HgJ})_2\text{TiF}_6$ gut überein, wenn man die schwache Bande bei 74 cm^{-1} einer Anionen-Libration zuschreibt, was durch die Untersuchungen der Chalkonium-Komplexe in I. 3.3.3. gesichert ist; außerdem sind die Valenzschwingungen (ν_1 , ν_5) des Anions zu eliminieren. IR-Spektren zeigen bei genauer Auswertung ähnlich gute Übereinstimmung, die allerdings wegen der Überlagerung durch Anionen-Teilspektren zunächst weniger offensichtlich ist.

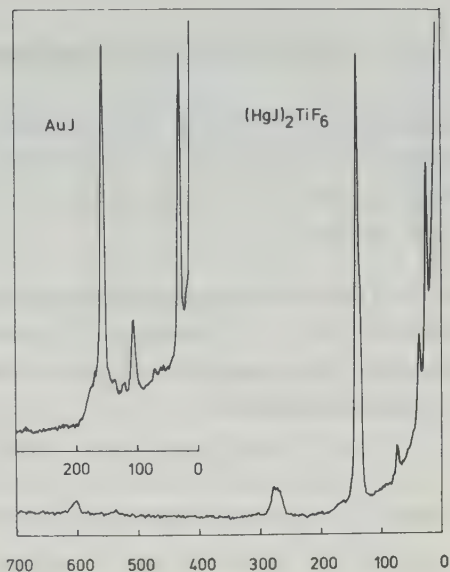


Abb. 25 Raman-Spektren von AuJ und $(\text{HgJ})_2\text{TiF}_6$

Die intensivste Ramanlinie um 140 cm^{-1} kann ohne Zweifel der symmetrischen Valenzschwingung von $\infty [\text{JHg}_{2/2}]^+$ -Ketten, die schwache Schulter in der niederfrequenten Flanke der asymmetrischen Valenzschwingung zugeordnet werden. Über die Kettensymmetrie lassen sich jedoch aus den Schwingungsspektren keine sicheren Aussagen ableiten. Die Betrachtung der Raumgruppe zeigt, daß bei $Z = 4$ (8 Hg, 8 J) Kettensymmetrie D_{2h} grundsätzlich möglich ist, allerdings auch Untergruppen von D_{2h} in Betracht kommen. Zur Klärung der tatsächlichen Verhältnisse wurde im folgenden eine Strukturanalyse an $(\text{HgJ})_2\text{TiF}_6$ durchgeführt.

II. 1. 2. 1. Elementarzelle und Raumgruppe

Drehkristall-, Weißenberg- (0. - 4. Schicht) um $[001]$ und Precession-Aufnahmen (0. Schicht) der nadelförmigen Kristalle längs $[100]$ und $[010]$ ergaben ein C-zentriertes Gitter (für hkl ist $h + k = 2n$) der LAUE - Symmetrie mmm .

Die den Einkristallaufnahmen entnommenen Gitterkonstanten wurden mittels "least-squares" - Verfeinerung mit 31 standardisierten Pulverreflexen präzisiert. (Die verfeinerten Werte für $(\text{HgJ})_2\text{SnF}_6$ bzw. $(\text{HgJ})_2\text{ZrF}_6$ sind ebenfalls angegeben).

	a (Å)	b (Å)	c (Å)
TiF_6^{2-}	$7,622 \pm 0,006$	$14,920 \pm 0,009$	$7,613 \pm 0,009$
SnF_6^{2-}	$7,650 \pm 0,005$	$15,157 \pm 0,010$	$7,737 \pm 0,005$
ZrF_6^{2-}	$7,734 \pm 0,020$	$15,247 \pm 0,070$	$7,692 \pm 0,030$

Mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle berechnet sich für $(\text{HgJ})_2\text{TiF}_6$ eine Röntgendichte von $6,27 \text{ g / cm}^{-3}$; die pyknometrische Dichte beträgt $6,15 \text{ g/cm}^3$.

Die Auslöschungsbedingungen

hkl	$h + k = 2n$
0kl	$k = 2n$
h0l	$h = 2n; l = 2n$
hk0	$h + k = 2n$
h00	$n = 2n$
0k0	$k = 2n$
00l	$l = 2n$

sind charakteristisch für die Raumgruppen

$$C\ m\ c\ m - D_{2h}^{17} \text{ (Nr. 63) ; } C\ m\ c\ 2_1 - C_{2v}^{12} \text{ (Nr. 36) ;}$$

$$C\ 2\ c\ m - C_{2v}^{16} \text{ (Nr. 40) ;}$$

II. 1.2.2. Strukturbestimmung mit geschätzten Filmdaten

Aus multiplen Weissenberg-Aufnahmen der Schichten $hk0 - hk4$ eines nadelförmigen Kristalls (Länge 0,021 cm ; Dicke 0,0019 cm) wurde der Schwärzungsgrad von 296 in einem Oktanten der Ewald - Kugel beobachtbaren Reflexe visuell geschätzt. Die F^2 -Werte wurden nach den üblichen Methoden berechnet. Auf eine Absorptionskorrektur mußte zu diesem Zeitpunkt verzichtet werden, da kein geeignetes Rechenprogramm zur Verfügung stand.

Die Berechnung der dreidimensionalen Patterson-Synthese konnte sich auf eine der acht asymmetrischen Einheiten beschränken, da die Patterson-Zellen der LAUE-Symmetrie mmm ebenfalls die Symmetrie mmm besitzen. Da aus schwingungsspektroskopischer Sicht keine Bedenken gegen eine zentrosymmetrische Raumgruppe bestanden, wurde versucht, in $C\ m\ c\ m$ mit Hilfe einer dreidimensionalen Patterson-Synthese ein Modell für die Schweratome zu entwickeln.

Sie besitzt neben einer allgemeinen, 16-zähligen Punktlage vier 8-zählige Punktlagen (Punktsymmetrie $\bar{1} ; 2 ; m ; m$), sowie drei 4-zählige Punktlagen (Punktsymmetrie $2/m ; 2/m ; m\ m$). Das Fehlen eines Vektors bei $00\ 1/2$, machte von vornherein eine Besetzung der Punktlagen $4a ; 4b ; 8d$ und $8e$ mit Schweratomen unmöglich, was zusätzlich durch die Tatsache gestützt wird, daß die Reflexgruppen hkl mit $l = 2n$ sich intensitätsmäßig wie hkl mit $l = 2n + 1$ verhalten. Da die allgemeine, 16-zählige Punktlage aus Plausibilitätsgründen ebenfalls für eine Besetzung

nicht in Frage kommt, beschränken sich die möglichen Punktlagen auf 8g, 8f und 4c.

Da nur auf den Pattersonschnitten uvO und $uv\ 1/2$ Maxima auftraten, die dem relativen Gewicht nach Hg - Hg - bzw. Hg - J - Vektoren entsprachen, wurde beim Versuch zur Modellfindung mit Hilfe der Superpositionsmethode nur mit den Schnitten $w = 0, 1/2$ gearbeitet; in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $C_{2/m}$ bedeutet dies gleichzeitig, daß sämtliche Schweratome mit dem z -Parameter 0,25 oder 0,75 versehen werden müssen, was einer schichtförmigen Anordnung der vermuteten Hg - J - Ketten mit dem Schichtabstand $c/2$ entspricht. Unter diesem Gesichtspunkt entfällt eine Besetzung der Punktlage 8f, da sie mit $z = 0,25; 0,75$ der Punktlage 4c äquivalent wird. Die Vielzahl der nach der Resymmetrisierung möglichen Modelle wird auf zwei verringert, wenn man Kettenstruktur mit ungefährrer Linearität am Quecksilber und Winkelung am Jod annimmt, wobei beide Gesichtspunkte mit dem schwingungsspektroskopischen Verhalten in Einklang stehen.

In beiden Modellen besetzt Quecksilber die Punktlage 8g, Jod die Punktlage 4c; beide Modelle unterscheiden sich lediglich in den y -Parametern der Atomlagen.

Zur Prüfung und Unterscheidung beider Modelle wurden die angenäherten Parameter für Hg und J unter Einführung sinnvoller isotroper Temperaturfaktoren und einzelner Skalierungsfaktoren für jede Schicht nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Es zeigte sich, daß für die Koordinaten

		x	y	z
Hg	in 8g	0,255	0,353	0,25
J (1)	in 4c	0,50	0,235	0,25
J (2)	in 4c	0,50	0,975	0,25

der konventionelle R-Wert mit 0,28 minimal wird, während das zweite

Modell mit $x, y + \Delta y$ ($\Delta y \approx 0,25$), z bei $R = 0,36$ konvergierte.

Durch Auswerten dreidimensionaler Fourier- bzw. Differenz-Fourier - Synthesen konnten die Atomlagen der fehlenden Titan- und Fluoratome ermittelt werden. Die ungefähren Parameter ergaben sich zu:

		x	y	z
Ti	in 4c	0	0,11	0,25
F (1)	in 4c	0	0,235	0,25
F (2)	in 4c	0	0,985	0,25
F (3)	in 16h	0,17	0,11	0,42

Allerdings waren die Maxima der Fluoratome in 4c unverhältnismäßig schwach ausgeprägt. Die Verfeinerung aller Parameter unter gleichzeitiger Variation von isotropen Temperaturfaktoren und einzelner Skalierungsfaktoren reduzierte den R-Wert auf $R = 0,12$ für alle 296 Reflexe. Nach Aussonderung von 38 extinktionsbeeinflussten Reflexen mit $F > 0,6 \cdot F_{\max}$ und Einführung anisotroper Temperaturfaktoren konvergierte der Zuverlässigkeitswert bei $R = 0,095$. Abstandsberechnungen mit Hilfe der erhaltenen Endparameter zeigten jedoch, daß die Ti - F - Abstände zwischen 1,6 und 2,1 Å lagen; da nach allen bisherigen Erfahrungen eine derart starke Deformation eines Oktaeders unwahrscheinlich ist, wurde der Schluß gezogen, daß die Genauigkeit der visuell geschätzten Intensitäten für die Bestimmung der leichten Atome unzureichend ist und ihre Festlegung nur durch besseres Datenmaterial von einem automatischen Diffraktometer möglich ist.

II. 1.2.3. Strukturbestimmung mit Daten von einem automatischen Vierkreisdiffraktometer

Von einer Kristallnadel (Länge 0,03 cm ($\mu \cdot r = 13,15$), Dicke 0,003 cm ($\mu \cdot r = 1,32$)) wurden in einem Quadranten der Reflexionskugel $h, k, l = 1$ im Bereich $0^\circ \leq \vartheta \leq 22^\circ$ 975 Reflexe vermessen (vgl. I. 6.2.2.) und mit den in I. 6.2.2. aufgeführten Korrekturen (Untergrunds- und Lorentz-Polarisations-Korrektur, statistischer Fehler) versehen. Da keine Kristallkugel zur Verfügung stand, wurde auf eine Absorptionskorrektur mit linearen Massenschwächungskoeffizienten verzichtet. Insgesamt standen für weitere Berechnungen ein Datensatz von 255 unabhängigen Reflexen mit $I > 3\sigma$ zur Verfügung.

Da die dreidimensionale Patterson-Synthese die gleiche Maximaverteilung, wie die mit geschätzten Filmdaten gerechnete, zeigte, und lediglich die relativen Gewichte der Vektormaxima etwas unterschiedlich ausfielen, wurde eine Neuanfertigung einer Superposition unterlassen.

Die beiden in II. 1.2.2. beschriebenen Schweratommodelle wurden für den neuen Datensatz einer Prüfung mittels "least-squares" - Verfeinerung unterzogen. Abgesehen von einer Verbesserung des R-Werts von 0,28 auf 0,25 (0,36 $\rightarrow$ 0,32) trat keine Veränderung auf, so daß wiederum dem bereits beschriebenen Modell der Vorzug gegeben werden mußte. Da das Resultat in Anbetracht der Verwendung von Diffraktometerdaten relativ schlecht war, wurden zur Sicherheit zunächst sämtliche auf Grund der Resymmetrisierung in $Cmcm$ möglichen Modelle (auch unter Aufgabe einer Kettenstruktur) später noch denkbare Modelle in den azentrischen Raumgruppen $Cmc2_1$ und $C2cm$ überprüft. Dabei lag der R-Wert in allen Fällen schlechter als 0,28, teilweise war auch das Konvergenzverhalten sehr unbefriedigend.

Eine Differenzen-Fourier-Synthese des alten Modells mit dem neuen Datensatz ließen zweifelsfrei die Atomlagen von Titan und eine oktaedrische

Umgebung mit Fluoratomen erkennen; mit Ausnahme starker Anisotropieeffekte der Schweratome waren keine weiteren Nebenmaxima beobachtbar. Die Maxima der Fluoratome standen in guter Relation zu dem von Titan hervorgerufenen.

Trotzdem wurde bei Verfeinerung aller Parameter mit isotropen Temperaturfaktoren und einem Skalenfaktor für alle Reflexe nur ein Zuverlässigkeitswert von $R = 0,20$ erzielt. Da eine Überprüfung, ob die Zentrosymmetrie durch die leichten Atome eventuell gestört werden könnte, negativ verlief, blieb als einzige Erklärung das Auftreten von Absorptionseffekten.

Auf Darstellungen des reziproken Gitters der Ebenen $hk0 - hk8$ konnte festgestellt werden, daß die Differenz $F_o - F_c$ von $l = 0$ bis $l = 8$ ihr Vorzeichen wechselt, d. h. für Reflexe $hk0$, $hk1$ war $F_o > F_c$, für hkl mit $l > 2$ war $F_o < F_c$. Dieses signifikante Absorptionsverhalten ist ohne großen mathematischen Aufwand am einfachsten korrigierbar, wenn jeder Schicht ein variierbarer Skalenfaktor zugewiesen wird.

Unter diesem Gesichtspunkt wurde durch "least-squares" - Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren, nach Elimination von 11 Reflexen mit $F > 0,6 F_{\max}$ ein Zuverlässigkeitswert von $R = 0,073$ erreicht. Wie in II. 1.2.4. gezeigt wird, resultieren nunmehr sinnvolle Titan - Fluor - Abstände.

II. 1.2.4. Beschreibung der Struktur

Die nach Absorptionskorrektur erhaltenen Atomlagen, sowie die zugehörigen anisotropen Temperaturfaktoren B_{ik} sind in den Tabellen 25 und 26 zusammengestellt.

Hg	in 8 g	0,2582	0,3585	0,2500
J (1)	in 4 c	0,5000	0,2329	0,2500
J (2)	in 4 c	0,5000	0,9742	0,2500
Ti	in 4 c	0,0000	0,1096	0,2500
F (1)	in 4 c	0,0000	0,2377	0,2500
F (2)	in 4 c	0,0000	0,9849	0,2500
F (3)	in 16 h	0,1739	0,1114	0,4222

Tab. 25 Endparameter von $(\text{HgJ})_2\text{TiF}_6$

	B_{11}	B_{12}	B_{13}	B_{22}	B_{23}	B_{33}
Hg	640	79	0	107	0	815
J (1)	859	0	0	36	0	1384
J (2)	910	0	0	54	0	1614
Ti	758	0	0	40	0	433
F (1)	383	0	0	- 199	0	- 426
F (2)	402	0	0	- 86	0	- 2310
F (3)	- 1069	- 134	49	- 226	55	- 1288

Tab. 26 Anisotrope Temperaturfaktoren B_{ik} (alle Werte $\times 10^{-5}$)

Die angegebenen Temperaturfaktoren der leichten Atome sind wenig repräsentativ, da sie offensichtlich von der noch unzureichend korrigierten Absorption verfälscht werden.

Mit den angegebenen Atomparametern ergeben sich die in folgender Tabelle zusammengefaßten wichtigsten Atomabstände und Winkel.

Tab. 27 Abstände und Winkel in $(\text{HgJ})_2\text{TiF}_6$:

a) Koordinationsverhältnisse in einer $\infty [\text{HgJ}]^+$ - Kette

Atom 1	Atom 2	Abstand (Å)
Hg	J (1)	$2,627 \pm 0,004$
Hg	J (2)	$2,618 \pm 0,004$
Winkel (°)		
J (1) - Hg - J (2)		175,8
Hg - J (1) - Hg		89,4
Hg - J (2) - Hg		97,2

b) Koordinationsverhältnisse in TiF_6^{2-}

Atom 1	Atom 2	Abstand (Å)
Ti	F (1)	$1,91 \pm 0,06$
Ti	F (2)	$1,86 \pm 0,06$
Ti	F (3)	$1,86 \pm 0,02$
Winkel (°)		
F (1) - Ti - F (2)		$180 \pm 0,0$
F (1) - Ti - F (3)		$89,2 \pm 0,7$
F (2) - Ti - F (3)		$90,8 \pm 0,7$
F (3) - Ti - F (3)		$89,3 \pm 1,0$

Port. Tab. 27 von S. 101:

c) Koordination von Fluor an Quecksilber

Atom 1	Atom 2	Abstand (Å)
Hg	F (1)	2,67 $\pm$ 0,04
Hg	F (2)	2,64 $\pm$ 0,04
Hg	F (3)	2,62 $\pm$ 0,04
Winkel (°)		
F (1) - Hg - F (2)	176,8	
F (1) - Hg - J (1)	92,0 $\pm$ 0,9	
F (2) - Hg - J (1)	91,1 $\pm$ 0,9	
F (1) - Hg - J (2)	83,8 $\pm$ 0,9	
F (2) - Hg - J (2)	93,1 $\pm$ 0,9	
F (3) - Hg - F (3)	148,0 $\pm$ 1,0	

Kennzeichnend für das Strukturprinzip sind, wie bereits diskutiert, eindimensional unendliche Ketten $\frac{1}{\infty} [\text{JHg}_{2/2}]^+$, die senkrecht zur kristallographischen b-Achse verlaufen und im Abstand c/2 parallel zueinander angeordnet sind (s. Abb. 27). Die Bindungsparameter einer Kette werden in Abbildung 26 verdeutlicht. Die Hg - J - Abstände entsprechen mit 2,62 Å den im gelben HgJ_2 (2,617 Å) (104), wo ebenfalls eine charakteristische digonale Koordination verifiziert ist. Im AuJ beträgt der Metall - Jod - Abstand 2,62 Å.

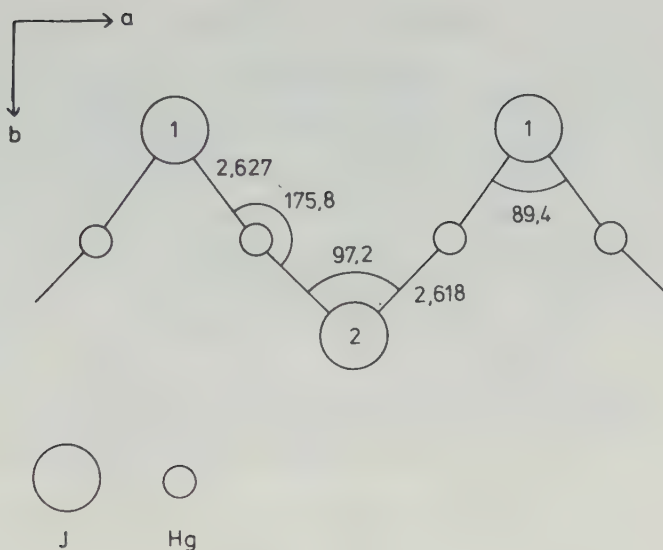


Abb. 26 Ausschnitt einer $(\text{HgJ})^+$ -Kette

In folgender Abbildung fehlt die Angabe der z -Parameter, da bis auf Fluor F (3) nur die Koordinaten $z = 0,25$; $0,75$ auftreten (schwache Kreise : $z = 0,25$; starke Kreise : $z = 0,75$).

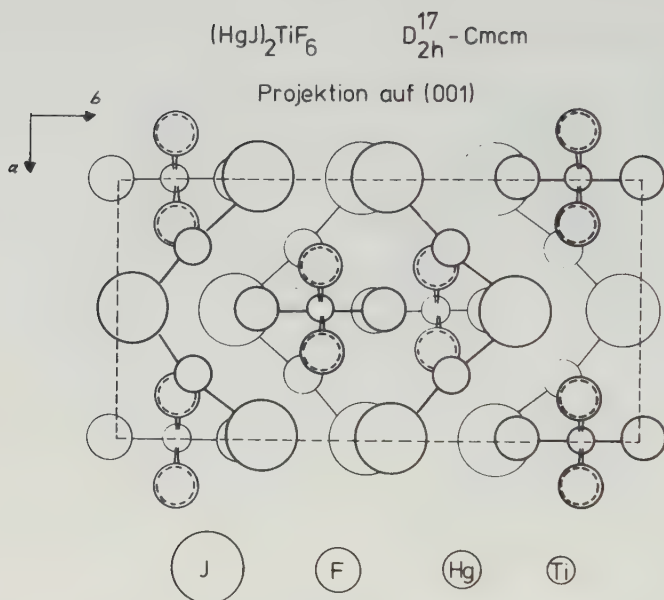
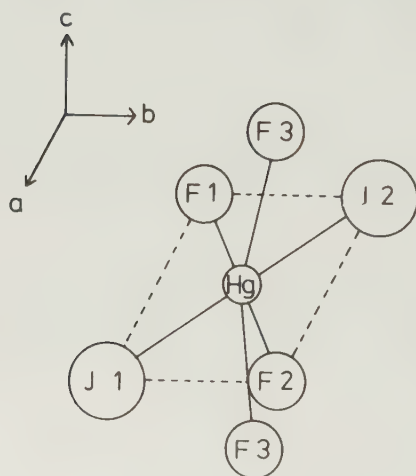


Abb. 27 Struktur von $(\text{HgJ})_2\text{TiF}_6$; Projektion längs $[001]$



Aus den Abbildungen 27, 28 wird ersichtlich, daß die Hg - Atome zusätzlich von Fluoratomen umgeben sind.

Abb. 28 Koordination des Quecksilbers in $(\text{HgJ})_2\text{TiF}_6$

Die Abstände $R(\text{Hg} - \text{F})$ liegen mit 2,67 ; 2,64 und 2,62 Å deutlich unter der Summe der van der Waals-Radien, wenn für Hg der von D. Grdenic (6) angegebene Wert $R(\text{Hg}) = 1,50 \text{ Å}$ verwendet wird; für $R(\text{F})$ werden von S.C. Nyburg und J.T. Szymanski (114) Radien zwischen 1,35 Å und 1,55 Å angegeben, die die oblate Form (Linsenform) von kovalent gebundenen Fluoratomen widerspiegeln; mit einem Winkel $\text{Ti} - \text{F} - \text{Hg} = 132^\circ$ läßt sich ein ungefähre van der Waals-Radius $R(\text{F}) = 1,45 \text{ Å}$ interpolieren ($R(\text{F})_{180^\circ} = 1,35 \text{ Å}$; $R(\text{F})_{90^\circ} = 1,55 \text{ Å}$).

Die Geometrie der effektiven Koordination an Quecksilber beschreibt ein verzerrtes Oktaeder (Koordination 2 + 4).

Tragendes Strukturelement zur Verknüpfung verschiedener Ketten, d.h. zum Zusammenhalt des Gitters, bilden die TiF_6^{2-} -Anionen, die Abmessungen des leicht verzerrten Oktaeders gehen aus Tabelle 27 b hervor; die unterschiedlichen Bindungslängen $R(\text{Ti} - \text{F})$ 1,91 Å bzw. 1,86 Å zu kristallographisch äquivalenten Fluoratomen basiert vermutlich auf ihrer verschiedenartigen Umgebung mit Jodatomen (vgl. Abb. 27); Fluoratom F (1) ist von 4 nächsten Jodatomen in Abständen 3,83 Å, 3,81 Å (2 x) und 3,53 Å umgeben, Fluoratom F (2) nur von 3 in Abständen 3,81 Å (2 x) und 3,75 Å; mit $R(\text{J})$ von 2,15 Å (68) liegt die Summe der van der Waals - Radien zwischen 3,5 und 3,7 Å. Die gefundenen $\text{Ti} - \text{F}$ - Abstände stimmen mit Literaturangaben von S. Siegel für K_2TiF_6 (115) und von B. Kojić-Prodić et al. für $\text{N}_2\text{H}_6\text{TiF}_6$ (116) überein.

Die Verknüpfungsfunktion der TiF_6^{2-} -Anionen wird durch nachstehende Abbildungen deutlich gemacht.

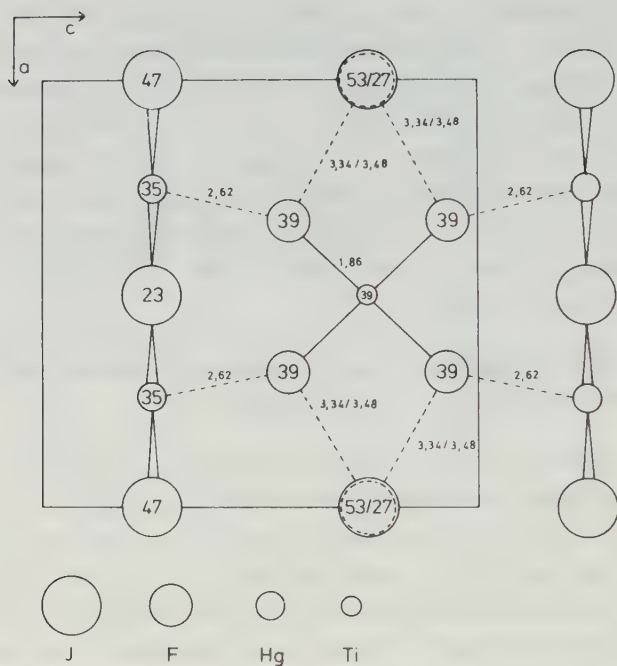


Abb. 29 Schematische Darstellung der Kettenverknüpfung in c-Richtung (und b-Richtung) über F (3); Blickrichtung längs $[010]$, y-Koordinaten in $b/100$.

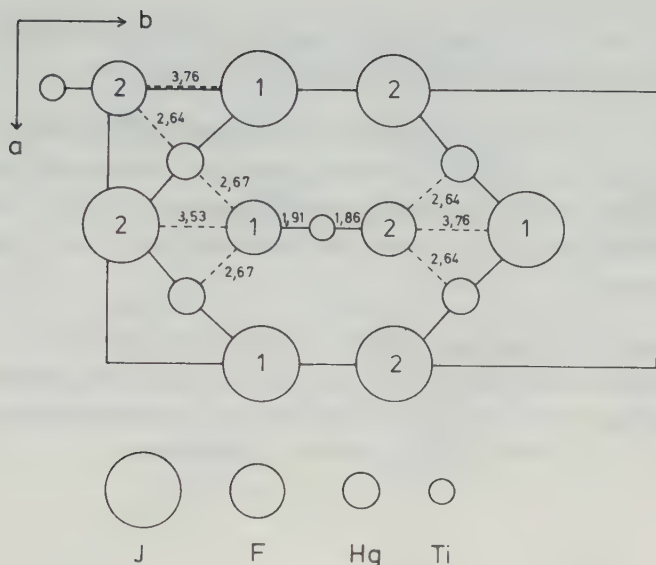


Abb. 30 Schematische Darstellung der Kettenverknüpfung in b -Richtung über $F(1)$ und $F(2)$; Blickrichtung längs $[001]$, alle Atome in $z = 0,75$.

Durch die Koordination von Fluoratom $F(3)$ an Quecksilber (Abb. 29) wird zum einen die Verknüpfung zu identischen Ketten in benachbarten Elementarzellen hergestellt (in kristallographischer c -Richtung), zum andern bewirkt der enge Fluor - Jod - Kontakt $F(3) - J(1) = 3,34 \text{ \AA}$, $F(3) - J(2) = 3,48 \text{ \AA}$ eine Verknüpfung in c -Richtung zur kristallographisch identischen ($J(1)$) bzw. nicht-identischen Kette ($J(2)$) der gleichen Elementarzelle, wodurch gleichzeitig ein Zusammenhalt in b -Richtung hervorgerufen wird. (Zum Vergleich: Die Summe der van der Waals-Radien von Jod und Fluor liegt zwischen $3,5$ und $3,7 \text{ \AA}$). Hinzu kommt eine Kettenverknüpfung längs $[010]$ durch Koordination der Fluor-

atome F (1) und F (2) an Quecksilber (Abb. 30), wobei die Wechselwirkung zu entsprechenden Jodatomen ebenfalls beträchtlich ist.

Aus Abb. 29 wird außerdem die Winkelung am Quecksilber, die zwei verschiedene Hg - J - Hg - Winkel hervorruft, plausibel: Jeweils zwei benachbarte Quecksilberatome einer Kette werden paarweise von F (3) eines TiF_6^{2-} -Oktaeders koordiniert, so daß ein Zusammenrücken dieser Hg-Atome resultiert.

Die aufgezeigten Verknüpfungsprinzipien erklären möglicherweise auch, weshalb es nicht gelang $(\text{HgJ})_2\text{SiF}_6$ darzustellen: Wegen des geringen Si - F - Abstands (1,69 Å) wäre das beschriebene Verknüpfungsprinzip nicht ohne erhebliche Deformation der Ketten zu realisieren.

II. 1.3. Schwingungsspektrometrische Untersuchungen

Von den Verbindungen $(\text{HgJ})_2\text{MF}_6$ (M = Ti, Sn, Zr) wurden IR- bzw. FIR -Spektren im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 20 cm^{-1} , sowie vollständige Raman-Spektren aufgenommen.

Als Basis für die Interpretation der Schwingungsspektren wurde zunächst eine Faktorgruppenanalyse für eine isolierte Kette und für die primitive Zelle ausgeführt (113).

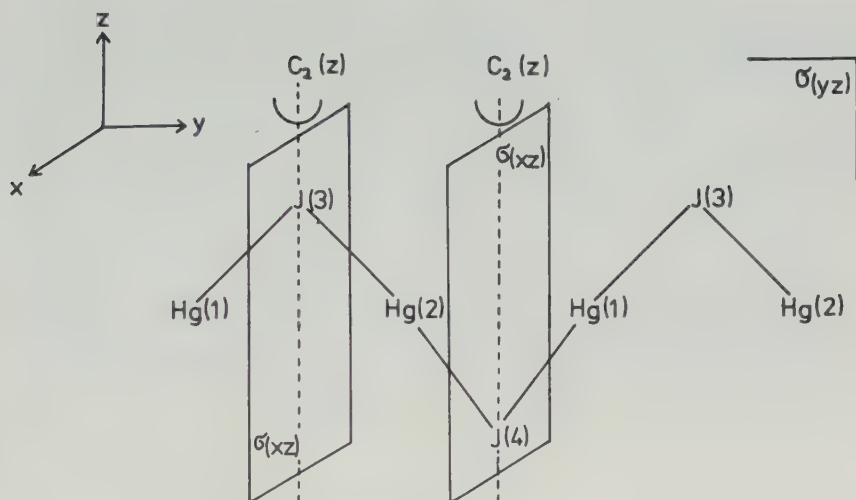


Abb. 31 $\frac{1}{\infty} [\text{Hg} - \text{J}]^+ - \text{Kette}$ mit zugehörigen Symmetrieeoperationen

Abbildung 31 zeigt den Ausschnitt einer isolierten Hg - J - Kette mit den zugehörigen Symmetrieeoperationen, die zusammen mit den Basistranslationen in Kettenrichtung eine Liniengruppe ergeben, deren Faktorgruppe isomorph mit $mm - C_{2v}$ ist. Die kristallographische b -Achse entspricht der $C_2(z)$ -Achse der Ketten.

Mit 4 Atomen in der Identitätsperiode ergeben sich 12 Freiheitsgrade bzw. 4 Valenzschwingungen pro Kette. Die Zahl der gegen diese Symmetrieeoperationen invarianten Atome N_R bzw. Bindungen N_R^V läßt sich aus einem Permutationsschema ableiten:

					N_R	N_R^V
E	(1)	(2)	(3)	(4)	4	4
$C_2 (z)$	(1, 2)		(3)	(4)	2	0
$\sigma (xz)$	(1, 2)		(3)	(4)	2	0
$\sigma (yz)$	(1)	(2)	(3)	(4)	4	4

Die Gesamtzahl aller Freiheitsgrade n_i der einzelnen Schwingungsrassen in C_{2v} ergibt sich aus der Gleichung:

$$n_i = 1/h \sum_R h_R \chi_R \chi_i$$

h = Gruppenordnung
 h_R = Zahl der Elemente in der Klasse
 χ_R = reduzierbarer Charakter
 χ_i = irreduzierbarer Charakter

In Tabelle 28 sind die zur Berechnung benötigten Größen bzw. die Zahl der resultierenden Schwingungen zusammengestellt.

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(xy)$	n_i	T	R'	n_i'	(n_i^v)
A_1	1	1	1	1	4	1	0	3	(2)
A_2	1	1	- 1	- 1	1	0	0	1	(0)
B_1	1	- 1	1	- 1	3	1	1	1	(0)
B_2	1	- 1	- 1	1	4	1	0	3	(2)
$N_R (N_R^v)$	4 (4)	2 (0)	2 (0)	4 (4)	12	3	1	8	(4)
$^+_{-} 1 + 2 \cos \phi$	3	- 1	1	1					
$\chi_R (\chi_R^v)$	12(4)	- 2 (0)	2 (0)	4 (4)					
$N_R (s-v)$	1	1	1	1					
χ_R	1	1	- 1	- 1					

$$\chi_R = N_R \quad (^+_{-} 1 + 2 \cos \phi)$$

$$\chi_R^v = N_R^v \quad (^+_{-} 1 + 2 \cos \phi)$$

Tab. 28 Faktorengruppenanalyse einer Kette in $(HgJ)_2TiF_6$

T = starre Translationen

R' = Rotationen

n_i' = Zahl der inneren Schwingungen

n_i^v = Zahl der Valenzschwingungen

Nach Tabelle 28 ergibt sich nach Abzug der drei Translationsfreiheitsgrade folgende Gesamtklassifikation

$$\begin{aligned}\Gamma_i &= 3 a_1 (\text{IR}, \text{R}) + a_2 (\text{R}) + b_1 (\text{IR}, \text{R}) + 3 b_2 (\text{IR}, \text{R}) \\ \Gamma_v &= 2 a_1 (\text{IR}, \text{R}) + 2 b_2 (\text{IR}, \text{R}) \\ \Gamma_{\text{R}'} &= b_1 (\text{IR}, \text{R})\end{aligned}$$

Mit Kenntnis des Schwingungsverhaltens einer isolierten Kette ist nach der Korrelationsmethode die Gesamtklassifikation der Schwingungen (einschließlich Translationsschwingungen $T' (T_x, T_y, T_z)$ der Kette und Schwingungen der Anionen) einer pseudoprimitiven Elementarzelle ($Z' = 2$) der Faktorgruppe D_{2h} zugänglich.

Faktorgruppe 1 : C_{2v}

Faktorgruppe 2 : D_{2h}

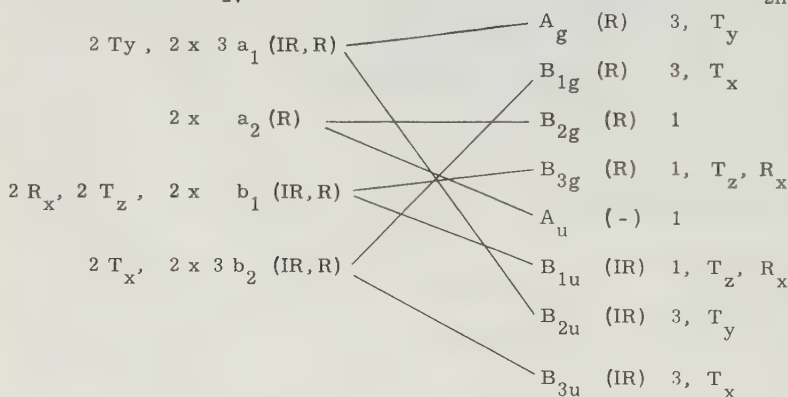


Abb. 32 Korrelation für Schwingungen der Hg - J - Ketten; die kristallographische b - Achse entspricht der $C_2 (z)$ - Achse der Ketten.

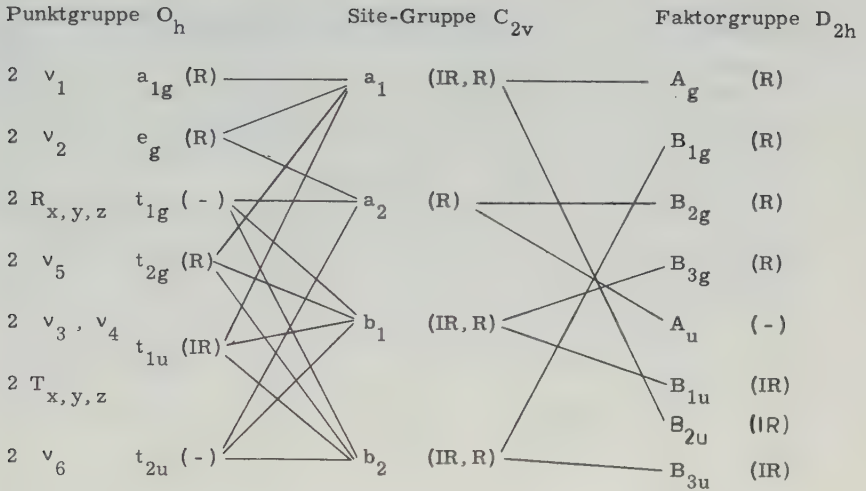


Abb. 33 Korrelation zwischen den Symmetrierassen der Schwingungen von TiF_6^{2-} in O_h , C_{2v} und D_{2h}

II. 1.3.1. Schwingungsspektren der Anionen

Zuordnungsbasis waren das bei den entsprechenden Chalkonium - Komplexen ausgewertete Material und die dort verwendete Literatur (vgl. I. 3.3.1.). Aus diesem Grund wird die Diskussion auf eine tabellarische Zusammenfassung der Meßergebnisse (in cm^{-1}) beschränkt.

Zu- ordnung	TlF ₆ ²⁻		ZrF ₆ ²⁻		SnF ₆ ²⁻	
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
v ₁		613 s, br		583 s, br		575 s, sf
v ₂						443 s, br
v ₃	570 st, br 520		510 Schult. 462 st, sf 438 s, sf		540 st, br 520	
v ₄	311 st, sf 284 250 Schult.		241 Schult. 216 st, sf		275 235 st, sf 215	
v ₅		284 m, br 276		247 m, sf 241		247 m, sf 241
v ₆						
R'		78 m, sf		68 m, sf		67 m, sf
T'	133 st, br 95		116 st, br 91		83 st, br	

Tab. 29 Zuordnungen im Teilspektrum der Anionen in
(HgJ)₂MF₆

Die nicht festgestellten Banden entziehen sich bei den gewählten Registrierbedingungen, vermutlich wegen zu geringer Intensität der Beobachtung.

II. 1.3.2. Schwingungsspektren des Kations

Wesentlichste Zuordnungsgrundlage bilden vergleichende Messungen an AuJ und dessen Faktorgruppenanalyse (113); die Verhältnisse am AuJ sind allerdings dadurch etwas simplifiziert, daß zum einen keine Komplikation durch Überlagerung eines Anion-Teilspektrums auftritt, zum andern eine höhere Kettensymmetrie D_{2h} vorliegt, mit Goldatomen auf Inversionszentren; deshalb ist eine Prüfung der Bandenzuordnung durch Berechnungen im Einfachen-Valenz-Kraftfeld (SVFF) grundsätzlich einfacher.

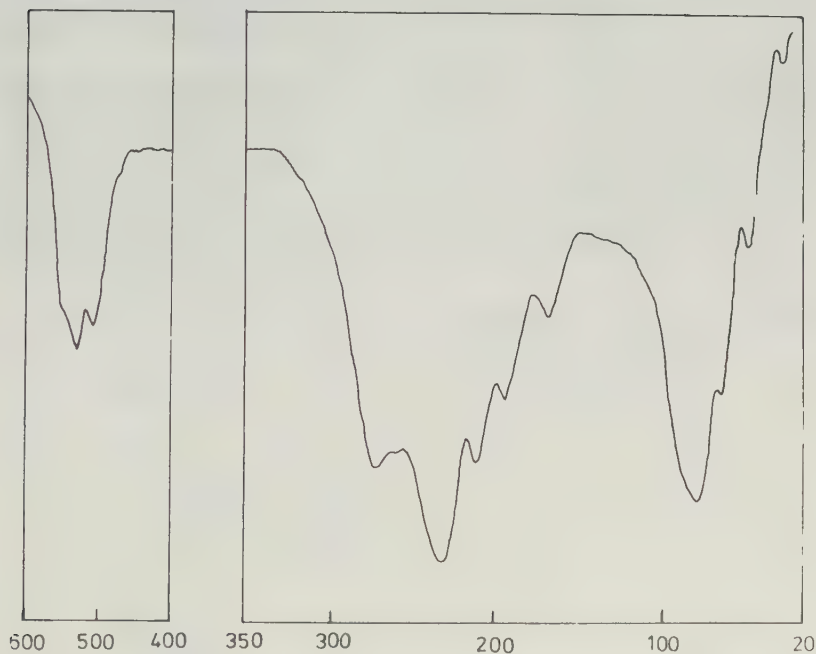


Abb. 34 a

Abb. 34 b

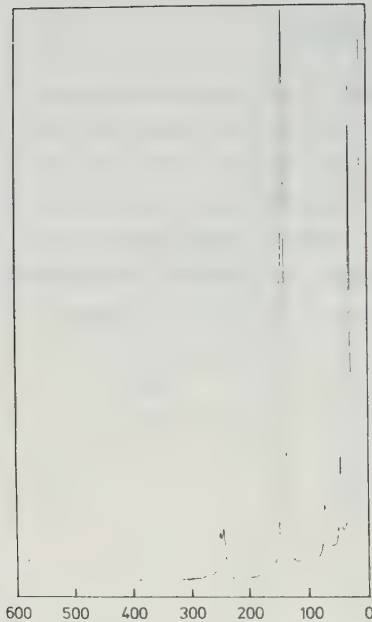


Abb. 34 IR- (a) und Raman -
Spektrum (b) von
 $(\text{HgJ})_2\text{SnF}_6$.

Da das Spektrenprofil aller Verbindungen ähnlich ist, wurde stellvertretend als Abbildungsbeispiel das Schwingungsspektrum von $(\text{HgJ})_2\text{SnF}_6$ gewählt, bei dem die Überlagerungen zwischen den Teilspektren minimal sind. Wie bei den Chalkonium-Komplexen ist im Raman-Effekt der Intensitätsunterschied zwischen den Teilspektren, bedingt durch die großen Polarisierbarkeitsunterschiede, beträchtlich.

Die Zuordnung der auftretenden Banden, gekoppelt mit möglichen Schwingungsformen, findet sich in nachstehender Abbildung, wo sich die angegebenen Schwingungsrassen auf eine isolierte Kette beziehen.

Bezeichnung Schwingungsform und zugehörige Frequenz (cm⁻¹)

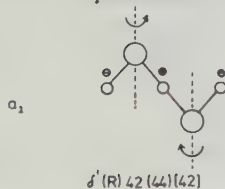
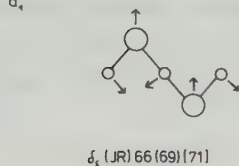
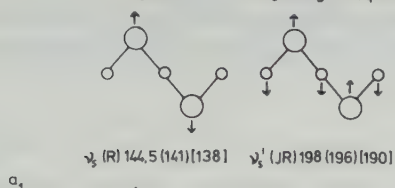
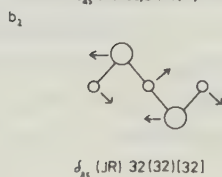
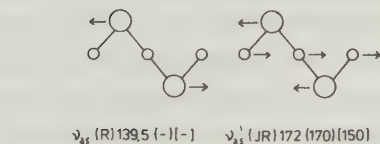
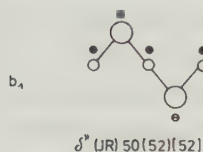


Abb. 35

Innere Kettenschwingungen von $(\text{HgJ})_2\text{MF}_6$; die Werte für SnF_6^{2-} stehen in runder, für ZrF_6^{2-} in eckiger Klammer.

Bezeichnung Schwingungsform und zugehörige Frequenz (cm⁻¹)



Die im Ramanspektrum auftretende, intensive, scharfe Bande bei 29 cm^{-1} ($27,5 \text{ cm}^{-1}$) [26 cm^{-1}] kann einer Drehschwingung R' um die Kettenachse (b_1) zugeordnet werden.

Im Kation-Teilspektrum rücken die Schwingungen v_{as} und v_s beim Übergang von $M = \text{Ti}$ zu $M = \text{Zr}$ näher zusammen. Für ein Dreimassenmodell als Ausschnitt aus der Kette (Symmetrie D_{2h}) ergeben sich in einem modifizierten Valenzkraftfeld (MVFF) die Frequenzgleichungen:

$$\lambda(a_g) = \frac{1}{m_J} (f + f') (1 + \cos \alpha) + \frac{2d}{m_J} (1 - \cos \alpha)$$

$$\lambda(b_{1g}) = \frac{1}{m_J} (f - f') (1 - \cos \alpha)$$

m_J = Masse eines Jodatoms

α = Kettenwinkel am Jod

f = Valenzkraftkonstante

f' = Wechselwirkungskraftkonstante

d = Deformationskraftkonstante

Bei der gewählten Zuordnung ergibt sich zunächst ein Kettenwinkel $\alpha < 90^\circ$ ($M = \text{Ti}$), der beim Zusammenrücken der beiden Frequenzen größer werden muß. Bei zufälliger Entartung ergibt sich unter Annahme vernünftiger Verhältnisse von f' und d zu f ein Winkel von ca. 93° . Bei gleichbleibenden Koordinationsverhältnissen, aber größer werdenden $M - F$ -Abständen in MF_6^{2-} ist ein Auseinanderrücken der Quecksilberatome und damit eine Aufweitung des Bindungswinkels $\text{Hg} - \text{J}(1) - \text{Hg}$ zu erwarten. Dies bedeutet Annäherung an D_{2h} -Kettensymmetrie mit Bindungswinkel $\text{J}(1) - \text{Hg} - \text{J}(2) = 180^\circ$ und gleichen Bindungswinkeln $\text{Hg} - \text{J}(1) - \text{Hg}$ und $\text{Hg} - \text{J}(2) - \text{Hg}$, für deren Größe der Mittelwert $\alpha = 93,3^\circ$ der beiden gefundenen Winkel $89,4^\circ$; $97,2^\circ$) vorausgesagt wird.

Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem spektroskopisch abgeleiteten Grenzwinkel für D_{2h} - Symmetrie.

II. 2. Komplexe der Zusammensetzung (HgJ) X (X = NO₃, BF₄)

II. 2.1. Darstellung

a) Nasses Verfahren:

Kalt gesättigte, wäßrige Quecksilber (II)-nitrat - Lösung wird in der Siedehitze bis zum Verhältnis 2 : 1 mit HgJ₂ versetzt.

Beim Erkalten kristallisieren blättchen- und nadelförmige Kristalle von (HgJ) NO₃ (33); das Auftreten von Modifikationen kann nicht nachgewiesen werden (durch Nadelverwachsungen parallel [010] entstehen teilweise blättchenförmige Kristalle). Zum gleichen Produkt gelangt man durch Verwendung von Hg₂J₂; dadurch ist erwiesen, daß Hg₂J₂ in Hg (II)-salz-Lösungen dissoziiert und als Jodidionenlieferant fungiert.

b) Trockenes Verfahren:

In einer Festkörperreaktion bei 100° eines Gemisches von HgJ₂ und Hg(NO₃)₂ (1 : 1) entsteht ein pulverförmiges Produkt, was auf Grund von Röntgenaufnahmen mit (HgJ) NO₃ identisch ist.

Wie in I. 6.1. gezeigt wurde, kann in 20 % HBF₄ O(HgJ)₂ (HgOH) BF₄ dargestellt werden. Verwendet man 50 % HBF₄, so kristallisiert nach Anwendung gleicher Verfahrensweise, wie oben, (HgJ) BF₄ aus; das

entsprechende Chlorat (VII) konnte ebenfalls aus 50 % HClO_4 erhalten werden, jedoch wurden nähere Untersuchungen dieser Substanz wegen ihrer Neigung zur Explosivität eingestellt.

II. 2.2. Röntgenographische Untersuchung von $(\text{HgJ})\text{NO}_3$

Wegen der extremen Feuchtigkeitsempfindlichkeit von $(\text{HgJ})\text{BF}_4$ wurde nur $(\text{HgJ})\text{NO}_3$ an Hand von Einkristallaufnahmen näher charakterisiert.

Drehkristall- und Weißenberg - Aufnahmen (0. - 2. Schicht) um $[010]$ und Precession - Aufnahmen (0. Schicht) längs $[100]$ und $[001]$ ergaben LAUE - Symmetrie mmm, P - Zelle, n - Gleitspiegelebene senkrecht zu $[100]$ (Auslöschungen 0kl nur mit $k+l = 2n$), a - Gleitspiegelebene senkrecht zu $[001]$ (Auslöschungen hk0 nur mit $h = 2n$).

Kristalldaten von $(\text{HgJ})\text{NO}_3$:

Molmasse : $389,52 \text{ g mol}^{-1}$

Rhombisch

Gitterkonstanten aus Einkristallaufnahmen:

$a = 7,38 \text{ \AA}$; $b = 5,34 \text{ \AA}$; $c = 13,14 \text{ \AA}$

$V = 518 \text{ \AA}^3$

Formeleinheiten: $Z = 4$

Dichte: $d_{\text{rö}} = 5,02 \text{ g / cm}^3$

$d_{\text{pyk}} = 5,13 \text{ g / cm}^3$

Raumgruppen: $Pnma - D_{2h}^{16}$ (Nr. 62)

$Pna_2 - C_{2v}^9$ (Nr. 33)

II. 2.3. Schwingungsspektren von $(\text{HgJ})\text{X}$ ($\text{X} = \text{NO}_3, \text{BF}_4$)

Das näher ausgewertete Spektrenmaterial beschränkt sich auf Raman-, sowie IR - Spektren von 2000 cm^{-1} - 300 cm^{-1} . FIR - Spektren wurden wegen der Empfindlichkeit von $(\text{HgJ})\text{BF}_4$ nicht angefertigt bzw. wegen schlechter Qualität unberücksichtigt gelassen. Der vermessene IR-Bereich läßt nur eine Beobachtung von Valenzschwingungen des Anions zu, so daß auf eine Abbildung verzichtet wird.

Abb. 36 Raman-Spektren von $(\text{HgJ})\text{NO}_3$ (a) und $(\text{HgJ})\text{BF}_4$ (b) :

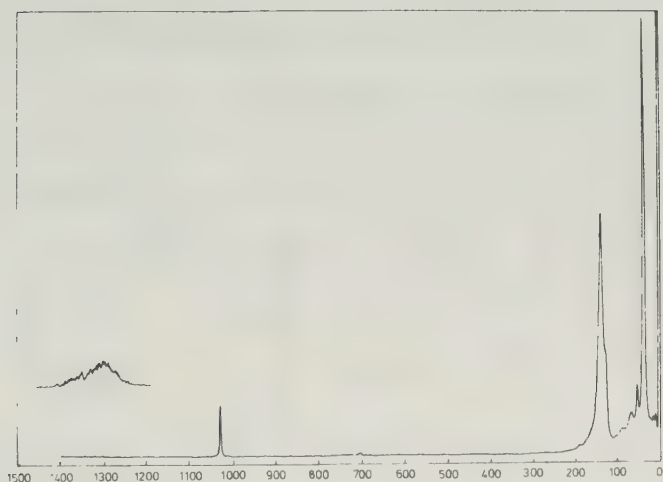
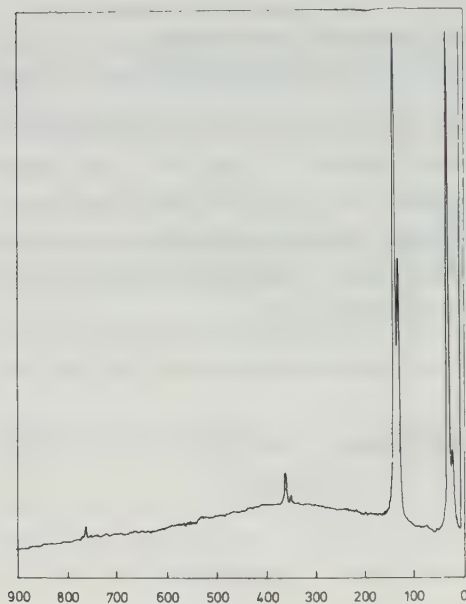


Abb. 36 a

Abb. 36 b



Raman (cm^{-1})		IR (cm^{-1})		Zuordnung
-		1750	s, br	$\nu_1 + \nu_4$ (NO_3)
1305	s, br	1379	st, br	ν_3 (NO_3)
-		1348		
1032	m, sf	1027	s, sf	ν_1 (NO_3)
		830	s, sf	ν_2 (NO_3)
-		806		

Forts. Tab. 30 von Seite 122:

Raman (cm^{-1})		IR (cm^{-1})		Zuordnung
708	s, br	725	s, sf	ν_4 (NO_3)
		701		
144	st, sf	-		ν_s (HgJ)
134	Schulter	-		ν_{as} (HgJ)
95	s, br	-		
72	s, br	-		R' (NO_3)
58	m, sf	-		
42	sst, sf	-		R' (HgJ)
20	s, sf	-		
15	s, sf	-		T' (HgJ)

Tab. 30 Schwingungsspektrum von (HgJ) NO_3

Raman (cm^{-1})		IR (cm^{-1})		Zuordnung
		1060		
-		1040	st, br	ν_3 (BF_4)
		1020		
768	s, sf	760	s, br	ν_1 (BF_4)
-		505	m, br	ν_4 (BF_4)
363				
	s, sf	-		ν_2 (BF_4)
352				

Forts. Tab. 31 Seite 124

Forts. Tab. 31 von Seite 123:

Raman (cm^{-1})	IR (cm^{-1})	Zuordnung
143		ν_s (HgJ)
136		ν_{as} (HgJ)
34		R' (HgJ)
27		T' (HgJ)

Tab. 31 Schwingungsspektrum von (HgJ) BF_4

Auf Grund der Raman-Spektren darf eine Kettenstruktur (vgl. II. 1.3.) des Kations (HgJ)⁺ angenommen werden.

Die Zuordnung der Valenzschwingungen der Anionen erfolgte mit Hilfe von Literaturangaben (BF_4^- (71,72,73); NO_3^- (73)), die der Kettenschwingungen mit Hilfe des in II. 1.3.2. diskutierten Vergleichsmaterials; die Benennung der Bewegungsform entspricht der von Abbildung 35.

Der Frequenzunterschied zwischen ν_s und ν_{as} ist relativ groß, so daß auf mindestens einen Winkel Hg - J - Hg sehr verschieden von 90° geschlossen werden kann (vgl. II. 1.3.2.).

II. 3. Chemisches Verhalten und Eigenschaften von Jodonium-Komplexen

Alle beschriebenen Jodonium-Komplexe bilden farblose bis schwach gelbliche, kristalline Festkörper. Bei Raumtemperatur sind sie an der Luft stabil, zersetzen sich jedoch augenblicklich bei Zugabe von Wasser, wobei

rotes HgJ_2 und gelbe, vermutlich basische Hg (II)-salze entstehen. Bemerkenswert ist die Instabilität von $(\text{HgJ})\text{BF}_4$, bei dem bereits Luftfeuchtigkeit innerhalb weniger Sekunden Zersetzung bewirkt. Das thermische Verhalten wurde bislang noch nicht untersucht. Die Wasserempfindlichkeit der Substanzen stellte beim Auswaschen der kristallinen Niederschläge vor gewisse Probleme, da sie aus wäßriger Lösung hergestellt werden, und beim Waschvorgang wegen sinkender Hg^{2+} -Ionenkonzentration langsam zerfallen. Um dies zu vermeiden, wurde Aceton als Waschflüssigkeit verwendet, dem ca. 10 % der entsprechenden Säure zugesetzt war (HF , HNO_3 , HBF_4). Die dabei auftretenden Substanzverluste von $(\text{HgJ})\text{NO}_3$ wegen dessen Löslichkeit in der angegebenen Mischung mußten in Kauf genommen werden.

III. Umsetzungsprodukte im System $\text{Hg}^{2+} / \text{J}^- / \text{I}^-$ bzw. $\text{Hg}^{2+} / \text{J}^- / \text{SO}_4^{2-}$

III. 1. Das System $\text{Hg}^{2+} / \text{J}^- / \text{F}^-$

Im vorliegenden System konnte die Existenz von mindestens zwei Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung nachgewiesen werden, von denen eine im folgenden näher charakterisiert wird.

III. 1. 1. Darstellung und Eigenschaften von $\text{Hg}_6\text{J}_5\text{F}_7$

Einer kalt gesättigten Lösung von HgO in 40 % HF wird in der Siedehitze HgJ_2 bis zum Verhältnis 3 : 2 zugesetzt; nach weiterer Konzentrierung durch Abdampfen kristallisieren beim Abkühlen gelbe, zu Tafeln verwachsene Nadeln der vorläufigen Zusammensetzung $\text{Hg}_6\text{J}_5\text{F}_7$ aus (es wurden keine F-Analysen angefertigt). Die Substanz kann zur Reinigung mit Wasser gewaschen werden, ohne daß merkliche Zersetzung eintritt. Am Licht dunkeln die Kristalle langsam, im Röntgenstrahl tritt Rotfärbung ein, ohne jedoch eine meßbare Veränderung zu zeigen.

III. 1. 2. Röntgenographische Untersuchung

Drehkristall- und Weissenberg - Aufnahmen (0. - 2. Schicht) um $[010]$ der biegsamen, in Nadelrichtung leicht spaltbaren Kristalle ergaben in Verbindung mit Precession - Aufnahmen (0. Schicht) längs $[100]$ und $[001]$ LAUE - Symmetrie $2/m$, I- Zelle (Auslöschungen $h + k + l = 2n$). Da keine weiteren Auslöschungsbedingungen vorliegen, kommen als mögliche Raumgruppen $I 2/m$; $I 2$; $I m$ in Frage.

Die "least-squares" - Verfeinerung der Gitterkonstanten mit 18 standardisierten Pulverreflexen ergab folgende Werte:

a	=	19,723	$\pm$	0,013 Å
b	=	4,611	$\pm$	0,001 Å
c	=	7,275	$\pm$	0,005 Å
β	=	90,33	$\pm$	0,05°

Mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle berechnet sich eine Röntgendichte von 4,94 g/cm³; die pyknometrische Dichte beträgt 5,05 g/cm³.

In den angegebenen Raumgruppen ist die niedrigste Zähligkeit der vorhandenen Punktlagen zwei. Mit $Z = 1$ ergibt sich zwangsläufig, daß für Jod und Fluor eine statistische Besetzung vorliegen muß.

III. 1.3. Schwingungsspektren

Die Informationen aus dem Schwingungsspektrum beschränken sich darauf, daß mit großer Sicherheit keine Kettenstruktur $\frac{1}{\infty} [\text{HgJ}]^+$ vorliegt, da die dafür charakteristische, Raman-aktive, intensive Bande zwischen 140 cm⁻¹ und 150 cm⁻¹ fehlt. Möglicherweise liegen terminale Jodatome vor, was durch eine Emission im Raman-Spektrum bei 179 cm⁻¹ gestützt wird ($\nu(\text{HgJ})$ in CH_3HgJ bei 169 cm⁻¹ (109)).

Insgesamt erscheint jedoch eine Deutung des Schwingungsspektrums wenig sinnvoll, da noch keinerlei Hinweise auf die vorhandenen Strukturelemente vorliegen.

III. 2. Das System $\text{Hg}^{2+} / \text{J}^- / \text{SO}_4^{2-}$

III. 2. 1. Darstellung und Eigenschaften von $\text{Hg}_2\text{J}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Erweiternde präparative Versuche zur Darstellung von Jodonium-Komplexen unter Berücksichtigung des Sulfations brachten das überraschende Ergebnis, daß HgJ_2 selbst in konzentrierter, wäßriger HgSO_4 -Lösung keine Neigung zu merklicher Löslichkeit zeigt. Beim Eintropfen von HJ in siedende, kalt gesättigte HgSO_4 -Lösung bildet sich zunächst HgJ_2 , welches sich langsam in einen weißen, sehr fein kristallinen Festkörper der vermuteten Zusammensetzung (Sauerstoff wurde nicht quantitativ bestimmt) $\text{Hg}_2\text{J}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ umwandelt. Die unter dem Mikroskop erkennbaren kleinen, nadelförmigen Kristalle sind gegen Wasser erstaunlich stabil, in einer wäßrigen Aufschlämmung der Substanz ist die Bildung von rotem HgJ_2 erst nach einigen Minuten erkennbar.

III. 2. 2. Röntgenographische Untersuchung

Orientierende Einkristallaufnahmen (Drehkristall- und Weissenberg - Aufnahmen um $[001]$, sowie Precession - Aufnahmen längs $[100]$ und $[010]$) fielen sehr intensitätsschwach aus, da nur sehr kleine Kristalle mit vergleichsweise geringer Streukraft zur Verfügung standen. Trotzdem ließen sich die Gitterkonstanten einer hexagonalen Elementarzelle ($h - k = 3n$) vorläufig bestimmen:

$$\begin{aligned} a = b &= 32,2 \text{ \AA} \\ c &= 4,72 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Bezüglich der Raumgruppe lassen sich nur gewisse Einschränkungen treffen; da für Reflexe $hh2\bar{h}l$ und $hh0l$ keine besonderen Auslöschungs-

bedingungen festgestellt werden konnten, dürfen die in Frage kommenden Raumgruppen keine 6_n - Achsen oder c - Gleitspiegelebenen enthalten.

III. 2.3. Schwingungsspektren

Trotz Unkenntnis des Aufbauprinzips lassen sich viele Banden recht eindeutig charakterisieren.

Raman (cm^{-1})	IR (cm^{-1})	Zuordnung
	3580	
	3520 s, br	ν (OH) (H_2O , OH)
	3400	
	1600 m, sf	δ (H_2O)
	1100	
	1040 st, br	ν_3 (SO_4)
968 s, br	975 s, br	ν_1 (SO_4)
	940 s, br	δ (OH)
	655	
	614 st, sf	ν_4 (SO_4)
	594	
	578 m, sf	ν (Hg - O)
	550 s, br	
	460 s, br	ω (Hg - O - H)
441 s, br		ν_2 (SO_4)
173 m, br		ν (Hg - J)

Tab. 32 Partieller Zuordnungsversuch der Schwingungsspektren von $\text{Hg}_2^{\text{J}}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Weitere Banden:

Raman : 125 cm^{-1} , 78 cm^{-1} , 42 cm^{-1} , 34 cm^{-1} , 31 cm^{-1} ;

Sie können unter Umständen Deformationen des Kationengerüsts und Librationen der Sulfat-Anionen (125 cm^{-1}) zugeordnet werden.

IR : 193 cm^{-1} , 155 cm^{-1} , 104 cm^{-1} , 66 cm^{-1} , 56 cm^{-1} ,
 45 cm^{-1} , 40 cm^{-1} ;

Hierbei handelt es sich vermutlich ebenfalls um Deformationen des Kations, sowie um Translationsschwingungen der Anionen (104 cm^{-1}).

Die Daten für OH-Banden wurden Literaturangaben entnommen (73), ebenso die Valenzschwingungen des SO_4^{2-} - Anions (73, 98, 99); ein Vergleich mit $\text{O}(\text{HgJ})_2(\text{HgOH})\text{X}$ (vgl. I. 6. 3.) war bezüglich Hg - J - bzw. Hg - O - Schwingungen sehr aufschlußreich; zum weiteren Vergleich wurden die Schwingungsspektren von $[\text{O}_2\text{Hg}_3]\text{X}$ (vgl. I. 5. 2.) herangezogen.

IV. Mercurio-cyanonium - Komplexe des Formeltyps
 $(\text{HgCN})_n \text{X}^{n-}$ (X = TiF_6^{2-} , SnF_6^{2-} , NO_3^-)

Im Rahmen einer Zulassungsarbeit für Kandidaten des höheren Lehramts an Gymnasien wurde in Zusammenarbeit mit R. Sieber (117) das bei Jodonium-Komplexen angewendete Darstellungsprinzip auf $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ausgedehnt und die erhaltenen Produkte schwingungsspektrometrisch, sowie teilweise röntgenographisch untersucht.

IV. 1. Darstellungsmethode

C. Mahon und D. Britton (36) erhielten beim Lösen von $\text{Hg}(\text{CN})_2$ in konzentrierter Salpetersäure in geringen Ausbeuten $(\text{HgCN})\text{NO}_3$.

Trägt man in eine kaltgesättigte Lösung von HgO in halbkonzentrierter HNO_3 in der Siedehitze $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ein (Verhältnis $\text{HgO} / \text{Hg}(\text{CN})_2$ 2 : 1) so kristallisiert beim Erkalten ausschließlich $(\text{HgCN})\text{NO}_3$ aus. $(\text{HgCN})_2\text{MF}_6$ (M = Ti, Sn) kann analog dargestellt werden.

IV. 2. Eigenschaften und chemisches Verhalten

Alle dargestellten Verbindungen bilden farblose Kristalle, die an der Luft stabil sind. Mit Wasser reagieren sie langsam unter Zersetzung zu $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Im Gegensatz zu $(\text{HgCN})_2\text{MF}_6$ ist $(\text{HgCN})\text{NO}_3$ in polaren organischen Solventien (Aceton, Alkohol, Äther) relativ gut löslich. Das thermische Verhalten wurde bislang nicht untersucht, scheint jedoch für $(\text{HgCN})_2\text{MF}_6$ nicht uninteressant zu sein, da hier mit dem Auftreten von zwei verschiedenen Modifikationen gerechnet werden muß (vgl. IV. 3.).

IV. 3. Röntgenographische Charakterisierung von $(\text{HgCN})_2\text{TiF}_6$

Vorläufige Drehkristall- und Weissenberg - Aufnahmen (0. - 3. Schicht) um $[010]$, sowie Precession - Aufnahmen (0. Schicht) längs $[100]$ und $[001]$ ergaben LAUE-Symmetrie $2/m$, P-Zelle, c -Gleitspiegelebene senkrecht zu $[010]$ (Auslöschungen $h0l$ nur mit $l = 2n$) und 2_1 -Achse parallel $[010]$ (Auslöschungen $0k0$ nur mit $k = 2n$).

Durch die vorliegenden Auslöschungsbedingungen ist die Raumgruppe $P 2_1/c - C_{2h}^5$ (Nr. 14) hinreichend charakterisiert.

Da beim Verreiben der Kristalle zur Anfertigung von Guinier-Aufnahmen offensichtlich eine Modifikationsänderung erfolgt, konnten die aus den Einkristallaufnahmen entnommenen Gitterkonstanten

$$\begin{array}{rcl} a & = & 10,27 \text{ \AA} \\ b & = & 7,81 \text{ \AA} \\ c & = & 12,48 \text{ \AA} \\ \beta & = & 120^\circ \end{array}$$

vorläufig nicht verfeinert werden; ebenso fehlt der entgeltige Beweis für eine Isotypiebeziehung zwischen $(\text{HgCN})_2\text{TiF}_6$ und $(\text{HgCN})_2\text{SnF}_6$. Mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle errechnet sich eine Röntgendichte von $4,67 \text{ g/cm}^3$; eine genaue Überprüfung an Hand der pyknometrischen Dichte steht noch aus.

IV. 4. Schwingungsspektrometrische Untersuchungen

Abbildung 37 zeigt Raman- bzw. IR - Spektrum von $(\text{HgCN})\text{NO}_3$, dessen Kristallstruktur von C. Mahon und D. Britton (36) aufgeklärt wurde. Trotzdem gestaltet sich die Anfertigung einer Faktorgruppenanalyse schwierig, da die Nitrationen statistisch verschiedene Punktlagen be-

setzen. Deshalb wurde auf eine Symmetrieanalyse, ebenso wie bei $(\text{HgCN})_2\text{MF}_6$, dessen Struktur noch unbekannt ist, verzichtet, zumal eine Zuordnung der auftretenden Banden im wesentlichen davon unberührt bleibt.

Abb. 37 Raman- (a) und IR - Spektrum (b)
von $(\text{HgCN})\text{NO}_3$:

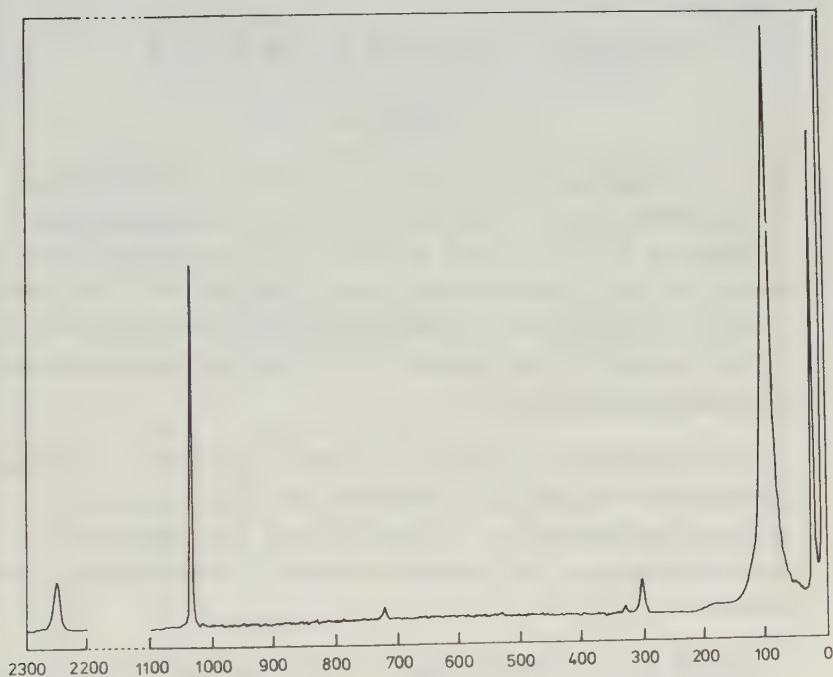


Abb. 37 a

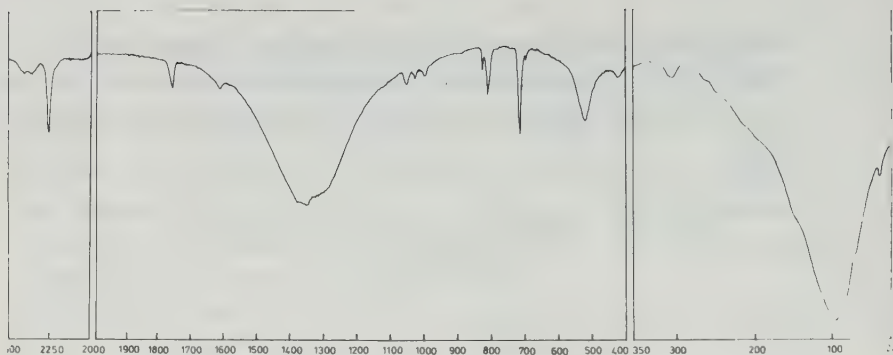


Abb. 37 b

Die hohe Frequenzlage ($\approx 2250 \text{ cm}^{-1}$) der C-N - Streckschwingung ist, in Übereinstimmung mit dem Strukturvorschlag (36) charakteristisch für verbrückende Cyanid - Gruppen, bei denen die Verknüpfung unter Beibehaltung der C-N - Dreifachbindung erfolgt (118, 119, 120). Die positive Ladung der Kette bewirkt energetisch tieferliegende Molekülorbitale; die daraus resultierende Bindungsverstärkung schlägt sich deutlich im Schwingungsspektrum nieder.

Im IR -Spektrum ist $\nu_1 (\text{NO}_3)$ vermutlich wegen statistisch bedingter Abweichung der Umgebungssymmetrie von D_{3h} bzw. C_{3h} nach C_s aufgespalten. Das Splitten von $\nu_2 (\text{NO}_3)$ in zwei Komponenten kann durch Kopplungen zwischen verschiedenen, benachbarten Nitrat-Gruppen erklärt werden.

Im Bereich der inneren Schwingungen wurde die Bandenzuordnung mit Literaturangaben verglichen (73).

Raman (cm^{-1})		IR (cm^{-1})		Zuordnung
2252	m, sf	2390		
			s, br	$\nu_1 + \nu_3$ (NO_3)
		2350		
		2245	m, sf	ν ($\text{C} \equiv \text{N}$)
		1750	s, sf	$\nu_1 + \nu_4$ (NO_3)
1037	st, sf	1350	sst, br	ν_3 (NO_3)
		1050		
		1025	s, br	ν_1 (NO_3)
		1000		
		825		
724,5	Schulter		m, sf	ν_2 (NO_3)
		810		
		715	st. sf	ν_4 (NO_3)
		520	st, br	ν (Hg-C)
		420	st, br	ν (Hg-N)
332				Kettendeformation
302	s, sf	304	s, br	$ \begin{array}{ccccccc} & & \uparrow & & & & \uparrow \\ -\text{N} & \equiv & \text{C} & -\text{Hg}- & \text{C} & \equiv & \text{N}- \\ \downarrow & & & & & & \downarrow \end{array} $
168	s, br	150	Schulter	T' (NO_3)
97		95		R' (NO_3)
22		33		T' (HgCN)

Tab. 33 Zuordnung der Schwingungen von (HgCN) NO_3

Die hochfrequente Lage von $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ in $(\text{HgCN})_2\text{MF}_6$ läßt die gleiche Kettenstruktur wie in $(\text{HgCN})\text{NO}_3$ erwarten, so daß bei der Zuordnung im Kationen-Teilspektrum ähnliche Kriterien zur Anwendung kamen. Die Teilspektren der Anionen wurden an Hand der bereits in I. 3. 3. 1. verwendeten Literaturangaben interpretiert.

Raman (cm^{-1})	IR (cm^{-1})	Zuordnung
2252 (2254) st, sf	2245 (2245) m, sf	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
618 (592) sst, sf		$\nu_1 (\text{MF}_6)$
535 (540) s, br	560 (550) st, br	$\nu(\text{Hg-C}), \nu(\text{Hg-N})$
445 (476)	425 (425) s, br	Kettendeformation
311 (313) st, sf	- (313) s, br	$\begin{array}{c} \uparrow \qquad \qquad \uparrow \\ \text{N} \equiv \text{C} - \text{Hg} - \text{C} \equiv \text{N} \\ \downarrow \qquad \qquad \downarrow \end{array}$
	316 (250) m, br	$\nu_4 (\text{MF}_6)$
	298 (224)	
275 (254) m, br		$\nu_5 (\text{MF}_6)$
272 (242)		
160 (172)	170 (170) s, br	Kettendeformation
131 (160) m, br	(131) s, br	$\begin{array}{c} \uparrow \qquad \qquad \uparrow \\ \text{N} \equiv \text{C} - \text{Hg} - \text{C} \equiv \text{N} \\ \downarrow \end{array}$
(133)		
116 (-) s, br	119 (97)	$\text{T}' (\text{MF}_6)$
	84	
54 (-) m, sf	58 (60) s, br	$\text{R}' (\text{MF}_6)$

Forts. Tab. 34 von Seite 136:

Raman (cm^{-1})	IR (cm^{-1})	Zuordnung
33 (32) 30 m, sf 25 (26)	34 (40) Schulter	T' (HgCN)

Tab. 34 Zuordnung der Schwingungen von $(\text{HgCN})_2\text{MF}_6$;
die Werte für M = Sn stehen in Klammern.

Zum besseren Verständnis der Schwingungsspektren wurden zusätzlich das zu $(\text{HgCN})^+$ isoelektronische AuCN (128) und AgCN an Hand von Raman-Aufnahmen untersucht. Aus der Frequenzlage von $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ geht hervor, daß die strukturellen Verhältnisse im AuCN offenbar mit denen in $(\text{HgCN})^+$ vergleichbar sind (AuCN : $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2235 \text{ cm}^{-1}$), während in AgCN vermutlich wegen erhöhter effektiver Koordination am Silber die C-N - Streckschwingung signifikant erniedrigt ist (AgCN : $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2169 \text{ cm}^{-1}$).

C. EXPERIMENTELLER TEIL

I. Mercurio-chalkonium - Komplexe

I. 1. Darstellung von $\text{Ch}_2\text{Hg}_3\text{F}_2$ (Ch = S, Se)

Ein inniges Gemisch von 2,00 g elektrolytisch dargestellten (46) Hg_2F_2 (4,56 mmol) und 217 mg Schwefel (6,78 mmol) bzw. 520 mg Selen (6,58 mmol) wird in einen bereits näher beschriebenen Autoklaven (46) unter N_2 -Atmosphäre eingebracht. Nach zweitägigem Erhitzen auf 310° erhält man $[\text{S}_2\text{Hg}_3]\text{F}_2$ (schwach gelb) bzw. $[\text{Se}_2\text{Hg}_3]\text{F}_2$ (gelb), dem nicht umgesetztes Hg_2F_2 beigemischt ist. Zur Reinigung wird das feinpulverige Reaktionsprodukt mehrmals mit 2n - Salpetersäure behandelt. Spuren von nicht umgesetztem Schwefel können mit CS_2 extrahiert werden. Nach Trocknung bei 150° im Vakuum erhält man röntgenographisch und spektrometrisch saubere Produkte.

I. 2. Darstellung von $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3]\text{X}_2$ (Ch = S, Se ; X = BF_4 , SbF_6)

a) Trockenes Verfahren:

100 mg $[\text{S}_2\text{Hg}_3]\text{F}_2$ (ca. 0,14 mmol) bzw. 100 mg $[\text{Se}_2\text{Hg}_3]\text{F}_2$ (ca. 0,12 mmol) werden in einen Edelstahlautoklaven mit Ventil und Korundeinsatz gebracht. Man evakuiert und spült mit Stickstoff. Zur Darstellung von $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3](\text{BF}_4)_2$ wird BF_3 durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff einkondensiert. Man läßt langsam auf Zimmertemperatur erwärmen und erhitzt den Autoklaven anschließend in einem Röhrenofen auf 260° . Nach zweitägiger Reaktionsdauer läßt man im Vakuum abkühlen und temperiert das Produkt noch 1 Tag bei 100° im Vakuum.

Zur Synthese von $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3](\text{SbF}_6)_2$ versetzt man ca. 0,1 g $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3]\text{F}_2$ in einem Stickstoffkasten mit 1 Tropfen (ca. 0,05 ml) SbF_5 und erhitzt anschließend im Autoklaven 2 Tage auf 140° . Zur Entfernung des überschüssigen SbF_5 wird bei gleicher Temperatur 2 Tage Hochvakuum (0,1 Torr) an den Autoklaven gelegt. Nach Abkühlen erhält man weiße, etwas hygroskopische, pulverförmige Produkte.

b) Nasses Verfahren (zur Synthese von $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3](\text{BF}_4)_2$):

In 50 ml 50 % HBF_4 werden 15,00 g HgO (69 mmol) gelöst. Unter Schütteln wird langsam (10 Blasen pro Minute) H_2S bzw. H_2Se (aus Al_2Se_3) eingeleitet; der sich absetzende, weiße Niederschlag wird auf einer Glasfritte G 4 abgesaugt, mit 50 % HBF_4 , dann mit absolutem Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen. Die Substanzen werden noch 2 Tage bei 120° im Hochvakuum getempert.

I. 3. Darstellung von $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3]\text{MF}_6$ (Ch = S, Se, Te ;
M = Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Nb)

a) Aus Chalkogenwasserstoff

Soweit die Kaliumhexafluorometallate (K_2SnF_6 , K_2TiF_6) zur Verfügung standen, wurde davon in 50 ml 40 % HF 10,00 g (32 mmol bzw. 42 mmol) gelöst. In den anderen Fällen wurden 10,00 g der Oxide (GeO_2 : 95 mmol; ZrO_2 : 81 mmol; Nb_2O_5 : 37 mmol) unter Erwärmen in 50 ml 40 % HF gelöst. H_2SiF_6 (32 %) stand zur Verfügung; davon wurden ebenfalls 50 ml vorgelegt.

In den Lösungen der Hexafluorometallat-Anionen wurden 15,00 g HgO (69 mmol) gelöst, abfiltriert und langsam (10 Blasen pro Minute) Chalkogenwasserstoff (H_2Se aus Al_2Se_3 ; H_2Te aus Al_2Te_3) unter

heftigem Rühren mittels eines Magnetrührers eingeleitet. Die sich schnell absetzenden, weißen bis gelblichen Niederschläge werden mittels säurefesten Filterpapiers isoliert, mit 40 % HF, dann Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen; die Trocknung erfolgte bei 100° im Trockenschrank.

b) Sulfonium-Komplexe aus $\text{Hg}(\text{SCN})_2$:

Man bereitet sich die unter a) beschriebenen Lösungen, fügt 3,20 g $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ (10 mmol) zu und bestrahlt die gebildete, klare Lösung unter Rühren 1 Stunde mit einem Quecksilberhochdruckbrenner. Die Isolierung der entstehenden Produkte vollzieht sich wie in a) erläutert.

I. 4. Darstellung von $[\text{O}_2\text{Hg}_3] \text{X}$ ($\text{X} = \text{SO}_4, \text{SeO}_4, \text{CrO}_4$)

a) Zu einer wäßrigen Quecksilber (II)-acetat - Lösung (10,00 g HgAc_2 (31 mmol) in 100 ml H_2O) gibt man tropfenweise die entsprechende Säure H_2X in 2n Konzentration, bis der Niederschlag vollständig ist. Man wäscht mit Wasser und trocknet bei 110°.

b) Man löst 5,00 g HgO (23 mmol) in 50 ml 2n Säure H_2X , stumpft mit NaHCO_3 ab, bis das basische Salz ausfällt; Weiterbehandlung wie bei a) .

I. 5. Darstellung von $\text{O}(\text{HgJ})_2(\text{HgOH}) \text{X}$ ($\text{X} = \text{ClO}_4, \text{BF}_4$)

In 50 ml 15 % Säure (HClO_4 oder HBF_4) werden bis zur Sättigung ca. 15,00 g HgO (69 mmol) gelöst. In der Siedehitze fügt man unter Rühren 8,00 g HgJ_2 (18 mmol) zu und konzentriert die Lösung durch Abdampfen noch etwas. Beim langsamen Abkühlen kristallisieren die gewünsch-

ten Substanzen in Form von bis zu 2 mm langen, rautenförmigen, gelben Kristallen aus. Man filtriert auf einer Glasfritte G 4, wäscht schnell mit wenig Wasser, anschließend mit Aceton und schließlich mit Äther. Nach Trocknung bei 80° im Trockenschrank empfiehlt es sich, die Verbindungen im Schlenkrohr unter trockenem Stickstoff aufzubewahren, da insbesondere das Tetrafluoroborat langsam mit Luftfeuchtigkeit unter Zersetzung reagiert.

I. 6. Analysen der Chalkonium - Komplexe

Quecksilberbestimmung (121):

Durch Kochen am Rückfluß wurden ca. 100 mg Substanz mit 10 ml Königswasser aufgeschlossen. Nach Vertreiben überschüssiger Salzsäure mittels konzentrierter Salpetersäure wird mit 10 % Natronlauge neutralisiert und, wenn nötig, verdünnt, so daß 100 ml Lösung ca. 50 mg Hg (II) enthalten. Man versetzt mit 10,0 ml 0.1 n - Titriplex-III-Lösung und gibt nach 5 Minuten eine Indikator-Puffertablette und 1 ml NH_3 -Lösung zu. Anschließend wird überschüssiges Titriplex-III mit 0.1 n Zinksulfat - Lösung zurücktitriert.

Schwefel- und Selenbestimmung (122):

Man löst ca. 300 mg Substanz in 50 ml Königswasser und kocht noch etwa eine halbe Stunde, so daß alles Chalkogenid zu Chalkogenat oxidiert ist. Durch mehrmalige Zugabe von konzentrierter Salzsäure und Abdampfen bis fast zur Trockene wird die überschüssige Salpetersäure vertrieben. Man verdünnt anschließend auf etwa 100 ml Lösungsvolumen, gibt 2 ml 10 % Hydroxylaminhydrochlorid - Lösung zu und fällt unter Kochen durch langsame Zugabe von 0,31 n -Benzidinhydrochlorid - Lösung. Nach Abkühlen filtriert man das ausgefallene Benzidiniumsulfat (-selenat) ab und wäscht mit etwa 100 ml kaltem Wasser in 10 Waschgängen. Der

Niederschlag wird mit Wasser in ein Titriergefäß gespült (oder man bringt den Filter mit dem Niederschlag zusammen in den Titrierkolben), kocht auf und titriert in der Siedehitze mit 0.1 n - Natronlauge.

Tellurbestimmung (123):

In 30 ml Königswasser werden ca. 100 mg Substanz gelöst; man vertreibt die Salpetersäure durch konzentrierte Salzsäure und **engt** stark ein. Mit 10 % Natronlauge wird die Lösung schwach alkalisch gemacht und nach dem Abkühlen mit Na_2S versetzt, bis der schwarze Niederschlag wieder verschwindet. Nun wird zum Sieden erhitzt und portionsweise NH_4Cl zugegeben, bis die Lösung deutlich nach H_2S riecht; das durch diese Prozedur ausgefällte HgS wird mittels einer Glasfritte abfiltriert und kann gewogen werden.

Beim Versetzen des kochenden Filtrats mit einer gesättigten Na_2SO_3 - Lösung wird im Verlauf einer halben Stunde elementares Tellur quantitativ gefällt. Man isoliert mit einem ausgeglühten Porzellanfiltrertiegel A 1, wäscht mit Wasser, CCl_4 und Äther und trocknet vor der Wägung eine Stunde bei 100° im Trockenschrank.

Jodbestimmung (124):

Man schlämmt ca. 100 mg Substanz in 20 ml 10 % Natronlauge auf und kocht 10 Minuten mit 3 ml 40 % Formaldehyd - Lösung. Man filtriert das ausgeschiedene, elementare Quecksilber mit einer Glasfritte G 4 ab und titriert nach Ansäuern mit 2 n - HNO_3 potentiometrisch.

Perchloratbestimmung (125):

300 mg Substanz werden in 30 ml 10 % NaOH aufgeschlämmt; Quecksilber wird durch Reduktion mit 10 ml 40 % Formaldehyd-Lösung entfernt. Nach Filtrieren mit einer Glasfritte G 4 wird die Lösung mit 2 n - H_2SO_4 angesäuert und in einem Kolben unter Rückfluß mit 10 ml Titan (III)-

sulfat-Lösung (ca. 15 %) 1 Stunde gekocht. Überschüssiges Titan (III) wird bis zur Entfärbung der violetten Lösung mit 3 % H_2O_2 oxidiert und nach Zugabe von 10 ml 2 n - HNO_3 das gebildete Chlorid potentiometrisch mit 0,1 n - AgNO_3 - Lösung bestimmt. (Vorhandenes Jodid wird dabei mittitriert).

I. 6.1. Analysenergebnisse

$[\text{S}_2\text{Hg}_3]\text{F}_2$	:	Hg	S	$[\text{Se}_2\text{Hg}_3]\text{F}_2$	:	Hg	Se
Theoret.	:	85,49	9,11	Theoret.	:	75,44	19,79
Gef.	:	84,8	9,0	Gef.	:	76,0	18,9

$[\text{S}_2\text{Hg}_3](\text{BF}_4)_2$	:	Hg	S	$[\text{Se}_2\text{Hg}_3](\text{BF}_4)_2$	:	Hg	Se
Theoret.	:	71,7	7,4	Theoret.	:	64,48	16,92
Gef.	:	70,2	7,0	Gef.	:	63,7	16,5

$[\text{S}_2\text{Hg}_3](\text{SbF}_6)_2$	:	Hg	S	$[\text{Se}_2\text{Hg}_3](\text{SbF}_6)_2$	:	Hg	Se
Theoret.	:	52,91	5,64	Theoret.	:	48,88	12,83
Gef.	:	54,0	6,1	Gef.	:	47,2	13,2

$[\text{S}_2\text{Hg}_3]\text{TiF}_6$	:	Hg	S	$[\text{Se}_2\text{Hg}_3]\text{TiF}_6$	:	Hg	Se
Theoret.	:	72,69	7,75	Theoret.	:	65,30	17,13
Gef.	:	73,2	7,5	Gef.	:	64,7	17,0

$[\text{Te}_2\text{Hg}_3]\text{TiF}_6$	:	Hg	Te
Theoret.	:	59,06	25,05
Gef.	:	58,3	24,8

$\text{O (HgJ)}_2 \text{ (HgOH) ClO}_4$	:	Hg	J	ClO_4
Theoret.	:	60,9	25,69	10,06
Gef.	:	60,5	25,5	9,7

$\text{O (HgJ)}_2 \text{ (HgOH) BF}_4$	:	Hg	J	
Theoret.	:	61,76	26,05	
Gef.	:	61,0	25,9	

Auf Analysen von $[\text{O}_2\text{Hg}_3] \text{X}$ wurde verzichtet, da die Verbindungen hinreichend in der Literatur beschrieben sind und der Vergleich der Pulverreflexe eine Bestimmung überflüssig machte. Aus dem gleichen Grund wurden vom Typ $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3] \text{MF}_6$ nur die drei aufgeführten Komplexe einer genaueren Analyse unterzogen, da die röntgenographisch festgestellten Isotypiebeziehungen die Zusammensetzung zweifelsfrei festlegten. Eine ähnliche Argumentation gilt für $\text{O (HgJ)}_2 \text{ (HgOH) BF}_4$ hinsichtlich der BF_4 -Bestimmung.

II. Mercurio-jodonium - Komplexe

II. 1. Darstellung von $(\text{HgJ})_2 \text{MF}_6$ (M = Ti, Zr, Sn)

Man löst 10,00 g K_2TiF_6 bzw. K_2SnF_6 (32 mmol bzw. 42 mmol) oder 10,00 g ZrO_2 (81 mmol) in 50 ml 40 % HF, gibt 15,00 g HgO (69 mmol) dazu und filtriert von wenig Ungelöstem ab. Unter Rüh-

ren fügt man tropfenweise 1 ml 57 % HJ zu. Während $(\text{HgJ})_2\text{TiF}_6$ in reiner Form ausfällt, muß zur Synthese von $(\text{HgJ})_2\text{MF}_6$ (M = Zr, Sn) wenig entstehendes, rotes HgJ_2 durch Erhitzen auf etwa 80° zum vollständigen Umsatz gebracht werden.

Die so entstandenen Produkte werden über säurefestem Filterpapier abfiltriert und zuerst mit ca. 10 ml Aceton - Flußsäure - Gemisch (5 : 1), dann mit 50 ml reinem Aceton gewaschen und anschließend bei 100° im Trockenschrank getrocknet.

Zur Darstellung von $(\text{HgJ})_2\text{TiF}_6$ - Einkristallen geht man von der oben beschriebenen Lösung aus, gibt anstelle von 57 % HJ etwa 4,00 g HgJ_2 (9 mmol) in der Siedehitze zu, wobei vollständige Lösung eintritt. Beim Erkalten kristallisiert etwas rotes HgJ_2 wieder aus, dessen Kristalle sich im Verlauf von etwa 14 Tagen in farblose Stäbchen der gewünschten Zusammensetzung umwandeln und, wie oben erläutert, isoliert werden.

II. 2. Darstellung von $(\text{HgJ})\text{X}$ (X = NO_3 , BF_4)

a) $(\text{HgJ})\text{NO}_3$:

Einer Lösung von 10,00 g $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (27 mmol) in 70 ml 2n - HNO_3 werden in der Siedehitze 5,00 g HgJ_2 (11 mmol) oder 5,00 g Hg_2J_2 (8 mmol) zugesetzt. Beim Abkühlen kristallisiert $(\text{HgJ})\text{NO}_3$ meist in farblosen Nadeln aus; gelegentlich sind die Nadeln blättchenförmig verwachsen. Nach Abfiltrieren auf einer Glasfritte G 4 muß mit wenig Aceton/ HNO_3 (68%) - Gemisch (10 : 1), später mit wenig reinem Aceton gewaschen werden, da $(\text{HgJ})\text{NO}_3$ mit viel Lösungsmittel in Lösung geht.

b) $(\text{HgJ})\text{BF}_4$:

Während in 20 % HBF_4 $\text{O}(\text{HgJ})_2 (\text{HgOH})\text{BF}_4$ synthetisiert werden kann, entsteht in 50 % HBF_4 $(\text{HgJ})\text{BF}_4$, wobei man wie folgt vorgeht: Man löst 15,00 g HgO (69 mmol) in 50 ml 50 % HBF_4 ; nach Auflösen von 12,00 g HgJ_2 (27 mmol) in der Hitze, kristallisieren beim Abkühlen große, farblose, nadelförmige Kristalle. Wegen ihrer Zersetzlichkeit in allen gängigen Lösungsmitteln wurde auf ein Auswaschen verzichtet, die Kristalle zwischen Filterpapier abgepreßt und wegen ihrer extremen Feuchtigkeitsempfindlichkeit bei Abwesenheit von Hg^{2+} -Ionen unverzüglich in einen Exsiccator gebracht und dort über KOH 24 Stunden am Vakuum belassen. Die nach Trocknung etwas verwitterten Kristalle werden unter N_2 in einem Schlenkrohr aufbewahrt.

II. 3. Darstellung von $\text{Hg}_6\text{J}_5\text{F}_7$

In 70 ml 40 % HF werden 15,00 g HgO (69 mmol) gelöst. In der Siedehitze fügt man weitere 5,00 g HgO (23 mmol) und 12,00 g HgJ_2 (25 mmol) zu. Beim Abkühlen kristallisieren lange, spießförmige, gelbe Kristalle aus, die oft zu tafelförmigen Gebilden verwachsen sind. Nach Abfiltrieren und Waschen mit wenig Wasser und anschließend mit Aceton, werden die Kristalle bei 80° im Trockenschrank getrocknet.

II. 4. Darstellung von $\text{Hg}_2\text{J}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Man löst 10,00 g HgSO_4 (34 mmol) in 80 ml 2n H_2SO_4 . Beim Eintropfen von ca. 1,5 ml 57 % HJ entsteht zunächst hauptsächlich HgJ_2 , welches sich in der Siedehitze in sehr kleine Kriställchen der obigen Zusammensetzung umwandelt. Man filtriert, wäscht mit Aceton und Äther und trocknet bei 80° im Trockenschrank.

II. 5. Analysen der Jodonium - Komplexe

Quecksilber- und Jodbestimmung wurden entsprechend den in I. 6. beschriebenen Verfahren durchgeführt.

Sulfatbestimmung in $\text{Hg}_2\text{J}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$:

Etwa 100 mg Substanz werden in 20 ml 2n - NaOH aufgeschlämmt und anschließend durch Zugabe von 5 ml 40 % Formaldehyd das Quecksilber in der Hitze reduktiv abgeschieden. Nach Filtration durch eine Fritte G 4 säuert man mit 2n -HCl schwach an und fügt in bekannter Weise eine verdünnte BaCl_2 -Lösung zur Fällung von BaSO_4 zu, welches im geglühten A 1 - Filtertiegel abfiltriert und nach halbstündigem Glühen bei 850° gewogen wird.

II. 5. 1. Analysenergebnisse

$(\text{HgJ})_2\text{TiF}_6$	:	Hg	J	$(\text{HgJ})_2\text{SnF}_6$	:	Hg	J
Theoret.	:	49,11	31,07	Theoret.	:	45,19	28,59
Gef.	:	49,1	29,8	Gef.	:	46,1	26,1

$(\text{HgJ})_2\text{ZrF}_6$	:	Hg	J	$(\text{HgJ})\text{NO}_3$	:	Hg	J
Theoret.	:	46,54	29,44	Theoret.	:	51,50	32,58
Gef.	:	46,1	28,5	Gef.	:	52,3	31,8

$(\text{HgJ})\text{BF}_4$	:	Hg	J	$\text{Hg}_6\text{J}_5\text{F}_7$	:	Hg	J
Theoret.	:	48,42	30,63	Theoret.	:	61,06	32,19
Gef.	:	49,5	30,4	Gef.	:	60,6	32,7

$\text{Hg}_2\text{J}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} :$	Hg	J	SO_4
Theoret. (bez. auf wasserfr. Subst.) :	62,5	19,8	15,1
Gefunden :	61,0	18,4	16,4

III. Mercurio - cyanonium - Komplexe

III. 1. Darstellung von $(\text{HgCN})_2\text{MF}_6$ (M = Ti, Sn) und $(\text{HgCN})\text{NO}_3$

Einer Lösung von 10,00 g $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (27 mmol) in 70 ml 2n - HNO_3 (bzw. 10 g K_2MF_6 (M = Ti, Sn) in 50 ml 40 % HF + 15 g HgO (69 mmol) werden in der Hitze 6,00 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (24 mmol) zugefügt. Beim Abkühlen scheiden sich farblose Kristalle ab. Nach dem Filtrieren wird der Niederschlag mit Aceton gewaschen und anschließend bei 80° 30 Minuten lang im Trockenschrank getrocknet.

III. 2. Analysen der Cyanonium - Komplexe

Quecksilber wurde wie unter I. 6. beschreiben bestimmt.

Kohlenstoff - und Stickstoffbestimmung:

Diese Bestimmungen wurden nach dem bekannten Verfahren der Mikroanalyse durchgeführt. Da es sich um quecksilberhaltige Substanzen handelt, empfiehlt es sich, zusätzlich zur üblichen Rohrfüllung eine Falle mit Goldpulver einzuschalten.

III. 2.1. Analysenergebnisse

$(\text{HgCN})\text{NO}_3$	:	Hg	C	N
Theoret.	:	69,56	4,16	9,70
Gef.	:	69,5	4,09	9,96
$(\text{HgCN})_2\text{TiF}_6$	:	Hg	C	N
Theoret.	:	65,0	3,91	4,55
Gef.	:	63,2	3,69	4,62
$(\text{HgCN})_2\text{SnF}_6$	:	Hg	C	N
Theoret.	:	58,45	3,49	4,08
Gef.	:	57,7	3,35	3,95

IV. Aufnahme der Schwingungsspektren

Infrarot - Spektren:

Die IR-Spektren wurden mit einem Doppelstrahl-Gitterspektrometer der Fa. Perkin-Elmer, Modell 621 aufgenommen. Als Matrixmaterial für Preßlinge fungierte KBr, im Bereich $500 - 200 \text{ cm}^{-1}$ Polyäthylen (Vestolen 6016); gelegentlich wurden Nujol-Dispersionen zwischen KBr-Fenstern untersucht.

Im FIR-Bereich wurden die Proben mit einem Fourier-Spektrometer FIR-30 der Fa. Polytec als Polyäthylenpreßlinge vermessen.

Raman - Spektren:

Für die Messungen stand ein Raman-Spektrometer, Modell Cary 82, zur

Verfügung. Die Probenanregung erfolgte durch einen Kr^+ - Laser der Fa. Spectra Physics, Modell 164 (Erregerwellenlänge 647,1 nm).

V. Röntgenographische Untersuchung

V. 1. Pulveraufnahmen

Pulveraufnahmen wurden unter Verwendung von $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ - Strahlung (1,5418 Å) am Kristalloflex 4 der Fa. Siemens aufgenommen. Zur Anwendung kam eine Guinier de Wolff II - Kamera der Fa. Nonius, Delft. Feuchtigkeitsempfindliche Substanzen wurden zwischen Tesafilmfolien vermessen. Zur Standardisierung wurde als innerer Standard $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ benutzt. Alle Aufnahmen wurden mit beidseitig beschichtetem Röntgenfilm "Doneo" (Fa. Adox) hergestellt. Die Vermessung der Filme erfolgte mit dem Guinier-Viewer der Fa. Enraf - Nonius, Delft /Holland.

Die Indizierung wurde mit den üblichen Methoden ausgeführt. Zur Standardisierung, Gitterkonstantenbestimmung und -verfeinerung, Berechnung der d -Werte etc. stand das Fortran - Programm Powder zur Verfügung. Die Reflexintensitäten vieler Guinier - Aufnahmen wurden photometrisch mit dem Registrierphotometer der Fa. Siemens vermessen.

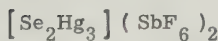
In den folgenden Tabellen werden die gefundenen bzw. berechneten $\sin^2 \vartheta$ - Werte, ihre Differenz, die gemessenen ϑ -Werte, die gemessenen d -Werte, sowie die zugehörigen hkl - Indizes angegeben. Es fehlen die gemessenen Intensitäten, da aus Rationalisierungsgründen eine Abbildung der Computer-Ausdrucke vorgezogen wurde.



AUSGLEICHSRECHNUNG UND GITTERKONSTANTENBERECHNUNG AN S2 HG3 (SB F6) 2

BERECHNETE SINZ(THETA)-WERTE BEZUGLICH DER NEUEN GITTERKONSTANTEN - 16 INDIZIERTE WERTWERTE - KANTEN=ASGABE

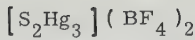
H	K	L	SINZ(THETA)-GEFESSEN	SINZ(THETA)-BERECHNET	S2U0-S2TH0	THETA-DEM	D=DEM (ANGSTROMEN)
0	0	1	.01544	.01540	.00004	7.138	6.2040
1	1	0	.04114	.04134	-.00025	11.703	3.8006
2	1	0	.05434	.05519	-.00085	13.440	3.3072
1	1	1	.05673	.05680	-.00007	13.779	3.2367
0	0	2	.06143	.06162	.00021	14.398	3.1004
3	0	0	.124-5	.12417	-.00012	20.623	2.1887
3	1	1	.13913	.13958	-.00045	21.901	2.0667
2	2	0	.16651	.16556	-.00095	23.929	1.9006
1	1	3	.17945	.18004	-.00059	25.100	1.8171
4	1	0	.22-76	.22075	.00001	28.025	1.6407
0	0	4	.24626	.24644	-.00022	29.752	1.5535
3	0	3	.26219	.26282	-.00063	30.800	1.4854
1	1	4	.28743	.28787	-.00044	32.420	1.4379
3	1	4	.37-43	.37065	-.00023	37.490	1.0664
4	2	1	.38443	.38632	-.00008	38.446	1.2400
4	2	1	.41-14	.40172	.00018	39.343	1.2160



AUSGLEICHSRECHNUNG UND GITTERKONSTANTENBERECHNUNG AN SE2 HG3 (SB F6) 2

BERECHNETE SINZ(THETA)-WERTE BEZUGLICH DER NEUEN GITTERKONSTANTEN - 20 INDIZIERTE WERTWERTE - KANTEN=ASGABE

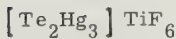
H	K	L	SINZ(THETA)-GEFESSEN	SINZ(THETA)-BERECHNET	S2U0-S2TH0	THETA-DEM	D=DEM (ANGSTROMEN)
0	0	1	.01514	.01504	.00010	7.048	6.2651
1	1	0	.04139	.04054	-.00085	11.593	3.8361
1	1	1	.05561	.05558	.00002	13.639	3.2692
0	0	2	.06157	.06017	.00140	14.248	3.1322
2	1	0	.09587	.09459	.00128	18.037	2.4898
2	1	1	.11-74	.10963	.00060	19.301	2.3219
3	0	0	.12148	.12162	.00007	20.416	2.2100
3	0	1	.13665	.13666	-.00001	21.695	2.0854
2	2	0	.16161	.16216	-.00054	23.784	1.9178
1	1	3	.17643	.17543	.00050	24.837	1.8393
4	0	0	.21443	.21621	.00042	27.738	1.6561
2	2	2	.221-5	.22233	-.00128	28.044	1.6397
0	0	4	.24122	.24089	.00053	29.416	1.5898
3	0	3	.25649	.25701	-.00011	30.454	1.5218
1	1	4	.28147	.28123	.00044	32.055	1.4524
2	2	3	.29411	.29755	-.00071	33.012	1.4138
4	1	1	.33717	.33781	-.00046	35.519	1.2872
3	1	4	.34279	.34231	.00048	37.012	1.2804
0	0	5	.37171	.37838	-.00003	37.948	1.2531
1	1	5	.41171	.41940	.00111	38.157	1.2078



(S2HG3) (3F4)2

BERECHNETE SIN2(THETA)-WERTE BEZUEGLICH DER NEUEN GITTERKONSTANTEN = 22 INDIZIERTE MESSWERTE

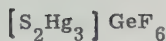
M	K	L	SIN2(THETA)-GEMESSEN	SIN2(THETA)-BERECHNET	S2HG-S2HG	THETA-DEM	D-DEM (ANGSTROM)
1	0	1	.01772	.01799	-0.00027	7.650	6.7312
0	0	3	.01443	.01305	-0.00016	7.900	5.6989
1	1	2	.02334	.02434	-0.00040	9.900	4.9920
1	1	1	.04346	.04973	-0.00027	12.850	3.4663
2	0	1	.06525	.06560	-0.00035	14.900	3.0179
2	0	1	.06612	.06560	.00052	14.900	2.9941
0	0	2	.07142	.07195	-0.00054	15.500	2.8947
0	0	6	.07598	.07622	-0.00024	16.000	2.7364
2	0	4	.09704	.09735	-0.00032	19.150	2.4764
2	1	1	.11257	.11321	-0.00069	19.600	2.2081
2	0	5	.11586	.11641	-0.00056	19.900	2.0644
2	1	2	.11923	.11957	-0.00034	20.200	2.2126
1	1	6	.12312	.12343	-0.00041	20.550	2.1761
2	0	7	.16673	.16723	-0.00049	24.100	1.9979
0	0	9	.17131	.17149	-0.00019	24.450	1.9626
2	2	0	.19040	.19045	-0.00074	25.900	1.7649
2	0	1	.19295	.19297	.00009	26.050	1.7556
2	0	8	.19909	.19999	.00011	26.500	1.7777
3	1	1	.20023	.20464	-0.00021	27.150	1.6434
3	1	2	.21373	.21473	-0.00024	27.500	1.6667
3	0	6	.21939	.21976	-0.00011	27.900	1.6676
3	1	4	.27950	.28030	-0.00017	33.000	1.0763



AUSGLEICHRECHNUNG UND GITTERKONSTANTENBERECHNUNG ANTEZ H03 TIF6

BERECHNETE SIN2(THETA)-WERTE BEZUEGLICH DER NEUEN GITTERKONSTANTEN = 11 INDIZIERTE MESSWERTE

M	K	L	SIN2(THETA)-GEMESSEN	SIN2(THETA)-BERECHNET	S2HG-S2HG	THETA-DEM	D-DEM (ANGSTROM)
1	0	0	.01489	.01308	-0.00019	7.009	6.3172
0	0	1	.02440	.02468	-0.00028	8.987	4.9351
1	0	1	.03942	.03977	-0.00034	11.452	3.8826
2	0	0	.06020	.06033	-0.00004	14.213	3.1397
2	0	1	.09430	.09501	-0.00065	16.865	2.6542
1	1	2	.13321	.13398	-0.00077	22.237	2.0371
2	2	0	.18050	.18098	-0.00041	25.147	1.8141
2	2	1	.20514	.20567	-0.00053	26.931	1.7021
3	1	1	.22069	.22075	-0.00006	28.020	1.6410
1	1	3	.26734	.26740	-0.00008	31.133	1.4910
2	0	3	.28209	.28248	-0.00039	32.081	1.4515



AUSGLEICHSRECHNUNG UND GITTERKONSTANTENBERECHNUNG AN S2 HG3 GE F6

BERECHNETE SIN2(THETA)-WERTE BEZUEGLICH DER NEUEN GITTERKONSTANTEN - 20 INDIZIERTE MESSWERTE - KARTEN-AUSGABE

H	K	L	SIN2(THETA)-GEMESSEN	SIN2(THETA)-BERECHNET	S2THG-S2THB	THETA-GEN	D-GEN (ANGSTROM)
1	0	0	.01621	.01610	.00003	7.315	6.0545
0	0	1	.02572	.02565	.00000	9.229	4.0067
1	0	1	.04213	.04183	.00030	11.044	3.7560
1	1	0	.04097	.04059	.00043	12.786	3.4835
2	0	0	.06524	.06473	.00051	14.709	3.0181
1	1	1	.07400	.07419	.00000	15.001	2.8173
2	0	1	.09126	.09038	.00008	17.503	2.5519
0	0	2	.10359	.10250	.00101	18.775	2.3952
2	1	0	.11426	.11328	.00098	19.756	2.2806
1	0	2	.11942	.11876	.00006	20.217	2.2308
2	1	1	.13903	.13892	.00001	21.959	2.0615
3	0	0	.14659	.14564	.00095	22.512	2.0134
1	1	2	.19107	.19113	.00074	22.936	1.9782
2	0	2	.16706	.16731	.00055	24.186	1.8816
3	0	1	.17105	.17129	.00056	24.491	1.8596
2	2	0	.19458	.19419	.00039	26.175	1.7476
3	1	0	.21063	.21037	.00025	27.319	1.6797
2	2	1	.22019	.21904	.00035	27.905	1.6429
0	0	3	.23092	.23081	.00011	28.721	1.6042
3	1	1	.23635	.23602	.00033	29.080	1.5857
1	0	3	.24760	.24699	.00061	29.041	1.5493
4	0	0	.25938	.25892	.00045	30.617	1.5137
1	1	3	.28031	.27936	.00096	31.960	1.4561
4	0	1	.28555	.28457	.00098	32.301	1.4426
2	2	2	.29773	.29677	.00095	33.069	1.4128
3	1	2	.31394	.31290	.00099	34.077	1.3759
3	2	1	.33307	.33312	-0.00004	35.249	1.3350
2	1	3	.34390	.34409	-0.00011	35.909	1.3144



AUSGLEICHRECHNUNG UND GITTERKONSTANTENBERECHNUNG AN S2 MG3 SN F6

BERECHNETE SIN2(THETA)-WERTE BEZUEGLICH DER NEUEN GITTERKONSTANTEN - 26 INDIZIERTE MESSWERTE - KARTEN-AUSGABE

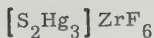
H	K	L	SIN2(THETA)-GEMESSEN	SIN2(THETA)-BERECHNET	S2HG-S2THB	THETA-GEN	D-GEN (ANGSTROEP)
1	0	0	.01990	.01994	-0.00004	7.244	6.1136
0	0	1	.02294	.02297	-0.00003	8.712	5.0897
1	0	1	.03893	.03891	.00001	11.379	3.9073
2	0	0	.06412	.06377	.00035	14.660	3.0444
1	1	1	.07122	.07080	.00043	15.479	2.8886
2	0	1	.08725	.08674	.00051	17.180	2.6099
0	0	2	.09235	.09189	.00046	17.691	2.5368
1	0	2	.10852	.10783	.00070	19.234	2.3401
2	1	1	.13540	.13457	.00084	21.591	2.0950
2	0	2	.15629	.15565	.00064	23.287	1.9500
3	0	1	.16715	.16645	.00070	24.132	1.8856
2	2	0	.19185	.19131	.00055	25.977	1.7680
3	1	0	.20729	.20725	.00004	27.083	1.6932
2	2	1	.21467	.21428	.00039	27.602	1.6628
1	0	3	.22301	.22259	.00033	28.180	1.6324
3	1	1	.23059	.23022	.00037	28.699	1.6054
4	0	0	.25536	.25507	.00028	30.353	1.5255
2	0	3	.27081	.27051	.00030	31.359	1.4814
4	0	1	.27864	.27805	.00059	31.861	1.4604
2	2	2	.28359	.28319	.00039	32.176	1.4476
2	1	3	.31847	.31834	.00013	34.356	1.3660
3	2	1	.32637	.32587	.00049	34.840	1.3494
4	0	2	.34754	.34636	.00058	35.123	1.3077
4	1	1	.35790	.35776	.00015	35.745	1.2886
0	0	4	.36743	.36754	.00029	37.336	1.2711
5	0	0	.39850	.39855	.00004	39.149	1.2210



AUSGLEICHRECHNUNG DER GITTERKONSTANTENVERFEINERUNG AN S2 H03 TI F6

BERECHNETE SIN(2*THETA)-WERTE MIT HILFE DER NEUEN GITTERKONSTANTEN = 24 INDIZIERTE MESSWERTE = KARTEN-ABGABE

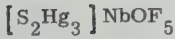
H	K	L	SIN(2*THETA)-WERT FÜR S2 H03 TI F6	SIN(2*THETA)-BERECHNET	S2-H0-S2-H8	THETA-GEN	D-GEN (ANGSTROM)
1	1	1	0.1644	0.1621	.00023	7.367	8.125
0	1	1	0.1644	0.1644	.00040	9.076	8.4869
1	1	1	0.1644	0.1609	.00060	11.724	9.1909
1	1	1	0.1644	0.1602	.00062	12.822	9.2748
2	1	1	0.1644	0.1643	.00073	14.836	9.7107
1	1	1	0.1644	0.1711	.00087	15.783	9.8343
1	1	2	0.1644	0.1614	.00028	19.771	9.2799
1	1	2	0.1644	0.1614	.00128	19.840	9.2692
2	1	1	0.1644	0.1374	.00119	21.901	9.0667
1	1	2	0.1644	0.1655	.00110	22.598	9.7062
2	1	2	0.1644	0.1627	.00124	23.890	9.4036
3	1	1	0.1644	0.1703	.00065	24.827	9.4642
2	2	1	0.1644	0.1940	.00059	26.212	9.7854
2	1	2	0.1644	0.2113	.00029	27.392	9.8754
2	2	1	0.1644	0.1944	.00067	27.944	9.4449
3	1	1	0.1644	0.2351	.00071	29.058	9.5872
3	1	2	0.1644	0.2430	.00141	29.602	9.5504
4	1	1	0.1644	0.2543	.00012	30.622	9.7135
2	1	1	0.1644	0.2851	0.00009	32.272	9.4638
2	2	2	0.1644	0.2727	.00063	32.775	9.4249
3	1	2	0.1644	0.2854	.00044	33.847	9.4855
3	1	1	0.1644	0.3347	.00012	35.310	9.4341
3	1	1	0.1644	0.3347	.00110	35.340	9.4321
3	1	1	0.1644	0.3562	.00046	37.241	9.4724



AUSGLEICHSRECHNUNG UND GITTERKONSTANTENBERECHNUNG AN S2 HG3 ZR F6

BERECHNETE SIN2(THETA)-WERTE BEZUEGLICH DER NEUEN GITTERKONSTANTEN - 26 INOIZIERTE MESSWERTE - KARTEN-AUSGABE

H	K	L	SIN2(THETA)-GEHESEN	SIN2(THETA)-BERECHNET	S2HG-S2HB	THETA-GEN	D-GEN (ANGSTROEM)
1	0	0	.01583	.01589	-0.00006	7.228	6.1270
0	0	1	.02228	.02220	.00009	8.985	5.1642
1	0	1	.03818	.03808	.00010	11.268	3.9453
1	1	0	.04814	.04766	.00048	12.674	3.5137
2	0	0	.06385	.06354	.00031	14.636	3.0508
1	1	1	.07028	.06986	.00043	15.373	2.9079
2	0	1	.08612	.08574	.00038	17.066	2.6269
1	1	2	.13691	.13645	.00045	21.716	2.0835
2	0	2	.15272	.15234	.00038	23.804	1.9727
3	0	1	.16549	.16517	.00031	24.804	1.8950
2	2	0	.19056	.19063	-0.00007	25.883	1.7868
2	1	2	.20015	.20000	.00016	26.576	1.7231
3	1	0	.20655	.20652	.00003	27.031	1.6962
2	2	1	.21302	.21283	.00019	27.487	1.6703
1	0	3	.21529	.21567	-0.00038	27.645	1.6615
3	1	1	.22878	.22872	.00007	28.575	1.6117
1	1	3	.24762	.24744	.00018	29.882	1.5492
4	0	0	.25422	.25418	.00004	30.278	1.5290
2	0	3	.26346	.26333	.00013	30.883	1.5019
4	0	1	.27650	.27637	.00013	31.725	1.4660
2	2	2	.27914	.27943	-0.00029	31.893	1.4591
3	1	2	.29556	.29531	.00025	32.933	1.4180
2	1	3	.31132	.31099	.00033	33.915	1.3816
3	2	1	.32423	.32403	.00019	34.789	1.3539
4	0	2	.34314	.34297	.00021	35.860	1.3159
4	1	1	.35606	.35580	.00026	36.635	1.2919
3	2	2	.39091	.39063	.00028	38.699	1.2330
3	1	3	.40549	.40630	.00055	39.632	1.2066



AUSGLEICHSRECHNUNG UND GITTERKONSTANTENBERECHNUNG AN S2 HG3 NB F7

BERECHNETE SI(2(THETA))-WERTE BEZUEGLICH DER NEUEN GITTERKONSTANTEN - 24 INDIZIERTE MESSWERTE - KARTEN-AUSGABE

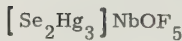
H	K	L	SIN2(THETA)-GEMESSEN	SIN2(THETA)-BERECHNET	S2HG-S2THB	THETA-GEM	D-GEM (ANGSTROEF)
1	0	0	.01625	.01610	.00015	7.324	6.0471
0	0	1	.02361	.02353	.00008	8.040	5.0166
1	1	0	.04007	.04030	-0.00022	12.665	3.5160
2	0	0	.06470	.06439	.00039	14.745	3.0208
1	1	1	.07214	.07183	.00031	15.581	2.8701
2	0	1	.08033	.08793	.00041	17.290	2.5938
0	0	2	.09453	.09413	.00039	17.906	2.5074
2	1	0	.11333	.11269	.00064	19.673	2.2900
2	1	1	.13698	.13622	.00065	21.714	2.0837
3	0	0	.14450	.14489	-0.00039	22.342	2.0280
2	0	2	.15885	.15853	.00032	23.488	1.9342
3	0	1	.16870	.16842	.00028	24.251	1.8769
2	2	0	.19314	.19318	-0.00004	25.071	1.7541
3	1	0	.20963	.20920	.00035	27.249	1.6877
2	2	1	.21671	.21672	-0.00001	27.744	1.6560
3	1	1	.23256	.23281	-0.00025	28.832	1.5986
4	0	0	.25746	.25759	-0.00012	30.491	1.5193
2	0	3	.27586	.27619	-0.00033	31.683	1.4677
4	0	1	.29125	.29111	.00015	32.028	1.4536
2	2	2	.29731	.29732	-0.00001	32.412	1.4382
2	1	3	.32437	.32449	.00048	34.755	1.3523
3	2	1	.32984	.32941	.00043	35.052	1.3423
4	3	2	.35211	.35171	.00040	36.398	1.2891
4	1	1	.36274	.36160	.00044	35.992	1.27412



AUSLEICHRECHNUNG UND GITTERKONSTANTENRECHNUNG A 922 HG3 GFFA

BERECHNETE SIN2(THETA)-WERTE BEZUGLICH DER NEUEN GITTERKONSTANTEN - 14 INDIZIERTE MEßWERTE

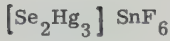
H	K	L	SIN2(THETA)-GEMESSEN	SIN2(THETA)-BERECHNET	S2THG-S2THR	THETA-GEN	D-GEN (ANGSTROM)
1	0	0	.01615	.01577	.00047	7.700	6.8869
0	0	1	.02972	.02940	.00036	9.271	6.9896
1	0	1	.04147	.04117	.00036	11.750	7.7496
2	0	0	.06300	.06292	.00009	14.577	7.0717
1	1	1	.07701	.07255	.00042	15.676	7.8871
2	0	1	.08970	.08970	.00000	17.327	7.5586
0	0	2	.10196	.10199	.00027	18.612	7.6155
2	1	0	.11097	.11010	.00087	19.456	7.7142
2	1	1	.12620	.12550	.00070	21.658	7.0888
1	1	2	.14396	.14377	.00019	22.746	1.9970
3	1	0	.20495	.20468	.00047	26.918	1.7028
3	1	1	.22020	.22037	.00036	28.875	1.6866
1	0	3	.24490	.24490	.00000	29.662	1.5578
4	0	0	.25217	.25166	.00050	30.147	1.5752
2	0	2	.29170	.29149	.00028	32.484	1.6272
2	2	1	.32495	.32495	.00000	34.720	1.7670
2	1	2	.37310	.37367	.00051	36.619	1.7777
4	0	2	.38166	.38326	.00019	36.478	1.2007



SE2HG3NB0F5

BERECHNETE SIN2(THETA)-WERTE BEZUGLICH DER NEUEN GITTERKONSTANTEN - 12 INDIZIERTE MEßWERTE

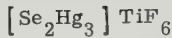
H	K	L	SIN2(THETA)-GEMESSEN	SIN2(THETA)-BERECHNET	S2THG-S2THR	THETA-GEN	D-GEN (ANGSTROM)
1	0	0	.01500	.01559	-0.00011	7.168	6.1953
0	0	1	.02353	.02376	-0.00021	8.893	5.0259
1	0	1	.03944	.03993	.00010	11.496	7.8820
2	0	0	.06238	.06238	.00000	14.453	7.0866
1	1	1	.07056	.07052	.00004	15.484	7.9022
2	0	1	.09585	.09611	-0.00027	17.038	7.6311
2	1	0	.11919	.10916	.00002	19.295	7.3331
2	1	1	.13310	.13290	.00020	21.097	7.1131
2	0	2	.15761	.15713	.00008	23.175	1.9431
3	0	1	.18439	.18409	.00030	23.919	1.9013
0	0	3	.21371	.21306	.00008	27.515	1.8676
2	2	2	.29174	.29208	-0.00036	32.059	1.4524



AUSGLEICHSCHEUNUNG UND RITTERKONSTANTENBERECHNUNG AN SEZ Hg3 SN F6

BERECHNETE SINP(THETA)-WERTE ABZUGLICH DER NEUEN RITTERKONSTANTEN = 29 INDIZIERTE MEßWERTE = KARTEN-AUSGABE

H	K	L	SINP(THETA)-GEFESSEN	SINP(THETA)-BERECHNET	9240-S2THB	THETA-00EM	U-00EM (U00STROEM)
1	0	0	0.01546	0.01574	-0.00018	7.165	0.1803
0	0	1	0.02370	0.02324	-0.00025	8.722	0.1637
1	0	1	0.03004	0.03098	-0.00034	11.336	0.1422
2	0	0	0.06259	0.06245	-0.00037	14.488	0.1015
1	1	1	0.07021	0.07046	-0.00025	15.365	0.1094
2	0	1	0.08507	0.08620	-0.00032	17.040	0.0807
0	0	2	0.09241	0.09297	-0.00055	17.698	0.1339
1	0	2	0.10402	0.10871	-0.00069	19.243	0.1391
2	1	0	0.11000	0.11017	-0.00014	19.372	0.1201
2	1	1	0.13294	0.13301	-0.00006	21.385	0.1102
1	1	2	0.13064	0.14010	-0.00055	21.943	0.1020
2	0	2	0.15534	0.15592	-0.00057	23.213	0.1559
3	1	1	0.16449	0.16489	-0.00039	23.927	0.1007
2	2	0	0.18434	0.18806	-0.00052	25.720	0.1706
2	2	1	0.17231	0.17210	0.00020	27.437	0.1731
1	1	3	0.22444	0.22442	0.00002	28.362	0.1228
3	1	1	0.22704	0.22784	-0.00015	28.501	0.1516
3	0	2	0.23442	0.23462	-0.00010	28.958	0.1592
4	0	0	0.25144	0.25102	0.00026	30.131	0.1557
1	1	3	0.25444	0.25600	-0.00080	30.369	0.1208
2	1	3	0.27224	0.27213	0.00012	31.452	0.1276
4	1	1	0.27014	0.27504	-0.00018	31.620	0.1206
2	2	2	0.28114	0.28143	-0.00028	32.047	0.1022
2	1	1	0.31444	0.31435	-0.00010	34.466	0.1304
3	2	1	0.32004	0.32207	-0.00025	34.576	0.1586
4	0	2	0.34444	0.34674	-0.00031	35.939	0.1135
4	1	1	0.35334	0.35375	-0.00003	36.479	0.1000
		4	0.37114	0.37104	-0.00036	37.555	0.1000
		4	0.37114	0.37104	-0.00036	37.555	0.1000



AUSGLEICHSCHEUNUNG UND GITTERKONSTANTENBERECHNUNG AN SE₂HG₃TI F₆

BERECHNETE SIN²(THETA)-WERTE BEZUEGLICH DER NEUEN GITTERKONSTANTEN = 30 INDIZIERTE WESSUERTE = KARTEN-AUSGABE

H	K	L	SIN ² (THETA)-GEMESSEN	SIN ² (THETA)-BERECHNET	S2TH0-S2THB	THETA-DEM	D-WERT (ANGSTROM)
1	0	0	.01600	.01595	.00004	7.266	6.0982
0	0	1	.02486	.02475	.00012	9.072	4.8891
1	0	1	.04053	.04070	-0.00017	11.614	3.8292
2	0	0	.06376	.06381	-0.00005	14.626	3.0530
1	1	1	.07267	.07260	.00007	15.639	2.8597
2	0	1	.08863	.08856	.00007	17.220	2.5894
0	0	2	.09890	.09898	-0.00009	18.229	2.4513
2	1	0	.11166	.11167	-0.00001	19.521	2.3070
1	0	2	.11553	.11494	.00060	19.871	2.2680
2	1	1	.13666	.13641	.00024	21.895	2.0894
3	0	0	.14403	.14357	.00046	22.303	2.0313
1	1	2	.14685	.14684	.00001	22.533	2.0117
2	0	2	.16283	.16279	.00004	23.799	1.9184
3	0	1	.16818	.16832	-0.00014	24.211	1.8798
2	2	0	.19153	.19143	.00010	25.953	1.7815
3	1	0	.20751	.20738	.00013	27.899	1.6923
2	2	1	.21023	.21618	.00005	27.711	1.6878
0	0	3	.22263	.22272	-0.00008	28.156	1.6338
3	1	1	.23200	.23213	-0.00013	28.794	1.6005
1	0	3	.23838	.23887	-0.00037	29.220	1.5792
3	0	2	.24243	.24256	-0.00012	29.497	1.5657
4	0	0	.25527	.25527	.00003	30.367	1.5254
1	1	3	.27056	.27057	-0.00001	31.343	1.4821
4	0	1	.27490	.27999	-0.00008	31.942	1.4571
2	0	3	.28729	.28853	.00076	32.411	1.4383
2	2	2	.28997	.29041	-0.00044	32.581	1.4316
3	2	1	.32741	.32784	-0.00044	34.903	1.3673
4	1	0	.33514	.33500	.00034	35.386	1.3312
4	0	2	.35442	.35422	.00030	36.542	1.2947



AUSGLEICHRECHNUNG UND GITTERKONSTANTENBERECHNUNG A SE2 Hg3 ZrF6

BERECHNETE SINE(THETA)-WERTE BEZUEGLICH DER NEUEN GITTERKONSTANTEN - 20 INDIZIERTE MESSWERTE

H	K	L	SINE(THETA)-GEMESSEN	SINE(THETA)-BERECHNET	SDTH=SDTHB	THETA=GEN	D=GEN (ANGSTROMS)
1	0	0	.01550	.01537	.00013	7.161	6.1927
0	0	1	.02275	.02265	.00010	8.475	5.1112
1	0	1	.03763	.03802	-0.00039	11.185	3.9742
2	0	0	.06154	.06146	.00008	14.364	3.1076
1	1	1	.06879	.06875	.00004	15.205	2.9392
2	0	1	.08397	.08411	-0.00015	16.844	2.6804
0	0	2	.09060	.09061	-0.00001	17.517	2.5612
1	0	2	.10641	.10597	.00044	19.059	2.3632
2	1	0	.10775	.10756	.00019	19.162	2.3485
2	1	1	.13015	.13021	-0.00006	21.147	2.1369
1	1	2	.13695	.13671	.00024	21.720	2.0831
2	0	2	.15192	.15207	-0.00015	22.940	1.9776
3	0	1	.16130	.16094	.00036	23.460	1.9195
3	1	0	.19974	.19975	-0.00001	26.567	1.7249
0	0	3	.20391	.20387	.00004	26.844	1.7072
2	2	1	.20740	.20704	.00036	27.091	1.6928
1	0	3	.21908	.21923	-0.00016	27.968	1.6470
3	1	1	.22230	.22241	-0.00011	28.131	1.6350
3	0	2	.22916	.22890	.00026	28.601	1.6104
4	0	0	.24604	.24585	.00019	29.738	1.5541
1	1	3	.25025	.24997	.00028	30.016	1.5410
2	0	3	.26556	.26533	.00023	31.019	1.4959
4	0	1	.26899	.26850	.00049	31.241	1.4864
2	2	2	.27511	.27500	.00011	31.635	1.4698
2	1	3	.31147	.31143	.00004	33.924	1.3813
3	2	1	.31465	.31440	.00005	34.121	1.3743
4	0	2	.33594	.33646	-0.00052	35.422	1.3381
4	1	1	.36520	.36513	-0.00006	35.987	1.3119

$O(HgJ)_2(HgOH)ClO_4$

INDIZIERTE MESSWERTE=UAS

BERECHNETE SIN2(THETA)-WERTE RELATIV ZU DEN FÜNF GITTERKONSTANTEN = 17 INDIZIERTE MESSWERTE

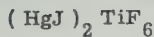
M	K	L	SIN2(THETA)=GEMESSEN	SIN2(THETA)=BERECHNET	S2THG-S2THA	THETA=GEN	D=GEN (ANGSTROM)
0	2	0	.01389	.01389	-0.00000	6.768	6.5610
1	0	1	.01589	.01589	.00004	7.242	6.1156
1	1	1	.01931	.01931	-0.00002	7.988	5.5676
2	0	0	.02165	.02160	.00005	8.461	5.2387
1	2	1	.02977	.02975	.00002	9.936	4.4688
2	2	0	.03551	.03549	.00002	10.862	4.0909
1	3	0	.04680	.04686	.00014	11.060	4.0186
0	3	1	.04157	.04168	-0.00016	11.757	3.7833
0	1	2	.04500	.04513	-0.00004	12.260	3.6304
2	2	1	.04601	.04599	.00002	12.386	3.5939
1	3	1	.04711	.04712	-0.00001	12.536	3.5517
1	1	2	.05066	.05061	.00005	13.007	3.4250
3	1	0	.05199	.05206	-0.00007	13.180	3.3809
2	3	0	.05316	.05286	.00028	13.328	3.3447
0	4	0	.05547	.05598	-0.00011	13.622	3.2737
3	0	1	.05907	.05913	-0.00006	14.066	3.1719
1	2	2	.06114	.06107	.00010	14.315	3.1180

$O(HgJ)_2(HgOH)BF_4$

H63J2(HFA) (OH) (U)

BERECHNETE SIN2(THETA)-WERTE RELATIV ZU DEN NEUN GITTERKONSTANTEN = 16 INDIZIERTE MESSWERTE

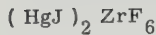
M	K	L	SIN2(THETA)=GEMESSEN	SIN2(THETA)=BERECHNET	S2THG-S2THA	THETA=GEN	D=GEN (ANGSTROM)
0	1	1	.01420	.01417	.00003	6.864	6.4686
1	2	0	.01999	.01976	-0.00015	8.966	6.5077
2	2	1	.03578	.03593	-0.00015	10.996	6.0752
1	3	0	.03376	.03307	.00009	11.796	5.9670
0	0	2	.04240	.04233	.00007	11.883	5.7637
0	1	2	.04582	.04592	-0.00009	12.361	5.6013
1	0	2	.04826	.04833	-0.00009	12.697	5.5100
3	1	0	.05296	.05215	-0.00009	13.189	5.3786
3	1	1	.06366	.06306	.00006	14.612	5.0558
2	0	2	.06513	.06512	.00001	14.796	5.0207
-1	4	1	.07301	.07305	-0.00004	15.677	4.8539
-3	3	1	.08050	.08057	-0.00002	17.569	4.4625
-2	3	2	.08591	.08699	.00002	17.953	4.5010
0	4	2	.09461	.09491	-0.00010	18.708	4.4426
-1	1	1	.10320	.10332	-0.00007	18.763	4.3991
1	5	1	.10700	.10593	-0.00004	18.990	4.3699



AUSGLEICHRECHNUNG UND GITTERKONSTANTENBERECHNUNG AN (HG J)2 TI F6

BERECHNETE $\sin^2(\theta)$ -WERTE BEZÜGLICH DER NEUEN GITTERKONSTANTEN - 31 INDIZIERTE MESSWERTE - KARTEN-AUSGABE

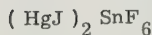
H	K	L	$\sin^2(\theta)$ -GEMESSEN	$\sin^2(\theta)$ -BERECHNET	$\sin^2\theta - \sin^2\theta_0$	θ -GEN	D-GEN (ANGSTROM)
8	2	8	.01074	.01066	.00009	9.349	7.4382
1	1	8	.01318	.01286	.00030	8.993	8.7141
0	2	1	.02120	.02082	.00038	8.372	9.2944
1	1	1	.02336	.02305	.00031	8.791	9.8439
1	3	8	.03436	.03419	.00017	10.682	9.1590
2	0	8	.04085	.04086	-0.00001	11.660	10.142
0	4	8	.04273	.04262	.00010	11.929	10.7294
1	3	1	.04431	.04436	-0.00005	12.151	10.6623
0	2	2	.05125	.05133	-0.00007	13.885	10.052
1	1	2	.05358	.05355	.00002	13.303	10.3389
2	2	1	.06140	.06149	.00013	14.483	10.991
1	3	2	.07526	.07486	.00040	15.923	10.818
1	5	8	.07688	.07682	.00006	16.897	10.7884
2	4	8	.08373	.08349	.00024	18.819	10.6642
2	4	1	.09387	.09365	.00022	17.842	10.5161
3	1	8	.09489	.09461	.00029	17.941	10.5026
0	2	3	.10243	.10217	.00026	18.665	10.4888
3	1	1	.10535	.10477	.00058	18.348	10.3751
0	6	1	.10641	.10607	.00034	19.839	10.3632
1	5	2	.11753	.11749	.00005	20.858	10.2466
2	4	2	.12452	.12416	.00037	20.664	10.1846
3	3	1	.12623	.12609	.00014	20.811	10.1638
2	6	8	.13644	.13677	.00017	21.719	10.0832
2	2	3	.14317	.14303	.00014	22.233	10.0374
2	6	1	.14708	.14693	.00015	22.552	10.0101
1	7	1	.15073	.15032	-0.00041	22.845	10.0856
4	4	0	.16343	.16345	-0.00002	23.845	10.0059
0	6	0	.17032	.17050	.00013	24.420	10.0646
2	6	2	.17682	.17744	-0.00062	24.866	10.0333
2	6	2	.17822	.17744	.00073	24.971	10.0261
1	7	2	.18175	.18142	.00033	25.234	10.003



HGJZFF6

BERECHNETE SIN2(THETA)-WERTE BEZUEGLICH DER NEUEN GITTERKONSTANTEN - 10 INDIZIERTE WERTWERTE

H	K	L	SIN2(THETA)-GEMESSEN	SIN2(THETA)-BERECHNET	S2THG-S2THR	THETA-GEN	D-GEN (ANGSTROM)
0	0	1	.00995	.01004	-0.00009	5.725	7.7273
1	1	0	.01213	.01249	-0.00036	6.324	6.9966
0	2	1	.01394	.02027	-0.00633	4.098	5.6720
1	3	0	.02291	.03294	-0.00003	10.452	4.7496
2	0	0	.03919	.03976	-0.00056	11.405	3.4346
2	2	1	.06610	.06001	.00609	14.131	3.1446
2	4	0	.09060	.08964	-.00096	16.497	2.7156
2	2	2	.03025	.03514	-.00489	17.487	2.5461
2	1	2	.03174	.03138	-0.00036	17.631	2.5457
2	4	2	.12020	.12042	-0.00222	20.245	2.2736



HGJSNF6

BERECHNETE SIN2(THETA)-WERTE BEZUEGLICH DER NEUEN GITTERKONSTANTEN - 23 INDIZIERTE WERTWERTE

H	K	L	SIN2(THETA)-GEMESSEN	SIN2(THETA)-BERECHNET	S2THG-S2THR	THETA-GEN	D-GEN (ANGSTROM)
0	2	0	.01024	.01035	-0.00011	5.897	7.6139
0	2	1	.02603	.02027	-0.00576	8.149	6.4364
1	3	0	.03333	.03344	-0.00000	10.527	6.2194
0	0	2	.03962	.03971	-0.00009	11.492	5.8728
0	4	0	.04135	.04139	-0.00004	11.733	5.7311
1	3	1	.04347	.04336	.00010	12.034	5.6376
0	2	2	.04972	.05005	-0.00033	12.496	5.4573
2	2	0	.05114	.05036	.00078	12.656	5.4126
2	2	1	.06099	.06089	.00000	14.293	5.1725
1	3	2	.07313	.07314	-.00001	15.436	4.8636
1	5	0	.07473	.07443	-0.00030	15.471	4.8449
0	4	2	.09129	.08110	.00019	16.566	4.5961
2	4	0	.08627	.08221	.00406	16.667	4.5446
2	4	1	.09147	.09133	-.00014	17.466	4.3636
0	2	4	.11441	.09963	-0.01478	18.179	4.1650
1	1	4	.10249	.10204	.00045	18.477	4.0379
1	5	1	.11449	.11457	-0.00008	17.777	4.2746
2	4	2	.11751	.12171	-.00420	17.461	4.2115
1	4	3	.11767	.12274	-0.00507	16.500	4.3912
2	3	1	.12476	.12440	-.00036	16.457	4.3480
3	1	1	.12771	.13274	-.00503	16.467	4.3446
2	1	3	.14071	.14071	0.00000	17.136	4.0746
2	1	5	.14071	.14377	-.00306	17.136	4.0746

Hg₆J₅F₇

HG6J5F7

BERECHNETE SIN2(THETA)-Werte HINZUGELICHER NEULIN GUTTENKONSTANTEN - IN INVOLUTENMESSWERTEN

M	K	L	SIN2(THETA)-GEMESSEN	SIN2(THETA)-BERECHNET	S2THO-S2THI	THETA-GEM	D-GEM (ANGUSTWEN)
2	0	0	0.0000	0.0001	-0.00002	4.475	9.8003
0	0	0	0.0243	0.0245	-0.00011	8.975	4.4416
0	1	1	0.0342	0.0318	0.00005	11.475	3.4418
-2	1	1	0.0420	0.0360	-0.00000	12.275	3.0260
-2	0	2	0.0509	0.0309	0.00015	13.050	3.4141
4	1	1	0.0637	0.0302	-0.00007	14.625	3.0032
-4	0	2	0.0808	0.0298	-0.00002	15.225	2.4395
0	1	1	0.0947	0.0247	0.00025	17.975	2.5648
0	0	3	0.0978	0.0218	0.00003	18.225	2.4049
0	2	0	0.1119	0.1102	0.00016	19.550	2.3037
2	2	0	0.1178	0.1173	-0.00011	20.075	2.2459
4	2	0	0.1301	0.1306	-0.00015	21.850	2.0095
0	0	2	0.1433	0.1303	-0.00009	22.250	2.0359
-0	1	3	0.1499	0.1299	0.00002	23.020	1.4413
0	2	2	0.1571	0.1204	-0.00003	23.320	1.4474
-0	2	2	0.1600	0.1020	0.00019	23.800	1.4473
0	2	1	0.1600	0.1000	0.00017	24.120	1.4444
-0	2	2	0.1600	0.1000	-0.00019	24.150	1.4444

V. 2. Einkristallaufnahmen

Drehkristall-und Weißenberg - Aufnahmen wurden mit den integrierenden Kameras der Fa. Nonius, Delft, hergestellt (Radius des Filmzylinders = 28,65 mm; $\text{Cu}_{K\alpha}$ - Strahlung mit Ni -Filter). Aus den Drehkristallaufnahmen wurde die Translationsperiode in Richtung der Drehachse nach folgenden Beziehungen ermittelt:

$$t_g \mu = \frac{2e}{2R} ; \quad \sin \mu = \frac{n \cdot \lambda}{t_o} ;$$

n = Nummer der Schichtlinie

λ = Wellenlänge der verwendeten Strahlung (Å)

$2e$ = Schichtlinienabstand in mm

μ = Schichtlinieneinfallswinkel (°)

R = Kameraradius (mm)

t_o = Translationsperiode (Å)

Die Auswertung der Weißenberg - Aufnahmen nach der Äquiinklinations-technik wurde nach der graphischen Methode von Buerger (126) durchgeführt.

Die Precessions-Aufnahmen wurden in einer integrierenden Buerger-Kamera der Fa. Nonius, Delft, hergestellt. Die Bestimmung vorläufiger Gitterkonstanten aus Precession-Aufnahmen erfolgt nach der Beziehung

$$k = \frac{60}{k^* \sin \beta^*} ;$$

k^* = reziproker Achsenabschnitt (mm)

β^* = reziproker Achsenwinkel (°)

k = Gitterkonstante in Achsenrichtung (Å)

V. 3. Bestimmung der relativen Intensitäten

Die Reflexintensitäten des $(\text{HgJ})_2\text{TiF}_6$ wurden mittels einer Standard-Schwärzungsskala visuell geschätzt. Zur optimalen Bestimmung dienten unterschiedlich stark belichtete Aufnahmen jeder Weissenberg - Schicht, die mittels eines 4-Film-Packs (multiple Film-Methode) hergestellt wurden.

V. 4. Tabellen der Strukturfaktoren

Auf den folgenden Seiten sind die gemessenen Strukturfaktoren F_o und die berechneten Strukturfaktoren F_c der zugehörigen hkl - Indizes von $(\text{HgJ})_2\text{TiF}_6$ und $\text{O}(\text{HgJ})_2(\text{HgOH})\text{ClO}_4$ aufgeführt; es werden nur die aus Diffraktometermessungen erhaltenen Daten aufgelistet.

a) Strukturfaktoren von $O(HgJ)_2(HgOH)ClO_4$

			F _O	F _C				F _O	F _C
0	0	2	19.77	18.92	0	-9	1	7.36	6.32
0	0	6	17.18	17.18	0	-9	2	6.40	5.69
0	0	8	9.32	7.02	0	-10	5	5.34	5.13
0	-1	1	8.50	-8.10	0	-11	-5	6.02	4.81
0	-1	2	12.55	-10.67	0	-12	-1	4.35	-4.14
0	-1	3	18.24	14.14	0	-12	2	8.80	8.36
0	-1	4	7.93	-5.65	0	-12	4	6.09	6.10
0	-1	5	5.40	-4.12	0	-12	-5	3.98	4.15
0	-1	6	5.67	4.39	0	-13	2	4.35	-3.69
0	-1	7	5.14	-4.45	0	-13	3	7.77	-7.68
0	-1	8	4.32	-4.15	0	-14	0	11.39	-10.60
0	1	10	5.84	5.34	0	-14	2	6.49	-5.56
0	-2	0	16.34	-19.64	0	-15	2	3.76	3.37
0	-2	1	3.20	3.46	0	17	4	3.72	2.21
0	-2	2	15.65	-16.10	1	0	1	7.64	8.13
0	-2	3	7.04	7.55	1	0	-3	26.00	27.25
0	-2	4	9.29	-7.74	1	0	3	21.26	20.50
0	-2	5	12.01	-10.65	1	0	-5	21.03	20.86
0	-2	6	5.20	-4.67	1	0	5	4.92	-4.92
0	-2	7	12.32	-11.12	1	0	-7	8.34	8.04
0	-2	8	5.93	-5.91	1	0	7	2.74	-2.52
0	-3	1	5.79	6.68	1	-1	-1	7.83	-8.74
0	-3	2	4.95	5.11	1	-1	-2	4.14	4.59
0	-3	3	5.55	-6.10	1	-1	2	23.03	-22.76
0	-4	0	14.89	-14.94	1	-1	-3	14.47	-20.20
0	-4	4	4.99	-5.17	1	-1	-4	4.12	-5.66
0	-4	5	8.11	8.24	1	-1	4	6.47	-6.52
0	-4	-6	4.49	-4.79	1	-1	5	10.73	-10.42
0	-4	7	9.57	10.17	1	-1	-7	4.83	5.14
0	-5	1	3.51	-3.76	1	-1	7	5.15	-4.94
0	-5	3	7.19	7.66	1	-1	8	6.05	-5.26
0	-5	4	7.60	8.28	1	1	-9	5.09	4.23
0	-5	5	8.53	8.66	1	1	9	5.32	-5.36
0	-5	-7	4.92	-4.61	1	-2	0	15.05	-14.80
0	5	9	2.80	-3.24	1	-2	-1	2.70	-2.65
0	-6	0	30.91	29.75	1	-2	1	4.44	4.53
0	-6	1	13.83	14.60	1	-2	-2	6.78	-7.71
0	-6	2	14.81	15.99	1	-2	2	10.99	-10.93
0	-6	4	6.99	7.64	1	-2	-3	9.91	-14.87
0	-6	5	3.64	-4.34	1	-2	3	12.33	-12.67
0	-6	6	9.04	9.66	1	-2	-4	2.96	4.51
0	-6	3	5.29	6.17	1	-2	4	12.22	-12.67
0	-7	1	6.17	-5.64	1	-2	-5	6.69	-7.71
0	-7	2	18.30	-18.74	1	-2	5	5.14	-5.10
0	-7	5	6.28	-6.71	1	-2	-6	10.23	-11.86
0	-8	0	20.24	-17.62	1	-2	-7	3.73	-3.95
0	-8	2	14.63	-14.80	1	-2	7	7.03	6.41
0	-8	5	5.10	-5.35	1	-3	0	7.31	-7.77
0	-8	6	4.54	-4.73	1	-3	-1	17.03	18.13
0	8	8	5.98	-7.13	1	-3	1	2.72	-3.20

	K	L	F1	FC		K	L	F1	FC
1	-3	-2	11.41	14.41	1	-8	0	9.90	-9.37
1	-3	2	20.00	20.40	1	-8	1	5.27	-4.81
1	-3	3	3.33	-2.89	1	-8	-2	3.74	-3.63
1	-3	-4	9.46	12.54	1	-8	3	3.44	-3.44
1	-3	4	26.61	25.63	1	-8	-3	4.91	-4.33
1	-3	5	5.66	5.27	1	-8	-5	15.87	-15.21
1	-3	6	5.43	5.43	1	-8	5	3.02	-2.68
1	-3	4	4.54	3.72	1	-8	7	4.44	5.24
1	3	10	5.32	4.22	1	-9	0	8.34	7.40
1	-4	0	13.22	14.44	1	-9	-1	14.61	13.12
1	-4	-1	4.84	-4.73	1	-9	1	2.81	-2.58
1	-4	1	6.60	6.33	1	-9	2	9.19	9.17
1	-4	2	25.14	26.45	1	-9	-3	5.17	4.56
1	-4	-3	12.43	-16.59	1	-9	-4	6.90	6.14
1	-4	3	10.40	-10.54	1	-9	4	6.88	7.23
1	-4	-4	5.77	6.96	1	-9	5	7.62	8.28
1	-4	4	7.66	7.19	1	-9	6	5.43	5.95
1	-4	-6	6.73	8.69	1	-10	0	8.39	7.80
1	-4	6	3.73	-3.40	1	-10	1	8.07	-7.05
1	-4	5	5.67	5.16	1	-10	2	16.25	15.38
1	4	10	4.11	-4.06	1	-10	-4	8.50	7.38
1	-5	-1	9.20	10.10	1	10	7	3.21	-3.80
1	-5	1	6.16	6.44	1	-11	-1	4.03	3.58
1	-5	2	7.80	-8.52	1	-11	2	3.39	-2.98
1	-5	-3	4.83	5.74	1	-11	4	11.97	-10.94
1	-5	3	6.20	-6.20	1	-12	0	6.11	-5.39
1	-5	-4	7.64	-8.51	1	-12	-1	6.06	5.90
1	-5	4	14.11	-13.68	1	-12	2	7.44	-7.33
1	-5	5	6.12	5.87	1	-12	-3	5.84	5.44
1	-5	6	7.32	-7.37	1	-12	-4	4.02	-3.79
1	-5	-8	4.91	6.78	1	-12	-5	4.42	4.29
1	5	10	3.46	-4.03	1	-12	5	4.38	4.33
1	-6	0	13.47	-15.29	1	-13	0	3.40	-2.86
1	-6	-1	3.04	3.46	1	-13	-1	5.77	-5.14
1	-6	1	5.76	5.84	1	-13	-2	6.00	-5.75
1	-6	-2	3.60	3.02	1	-13	-3	3.53	-3.43
1	-6	2	7.42	-7.64	1	-13	3	2.97	-2.60
1	-6	-3	13.65	15.40	1	-14	-3	2.76	-3.00
1	-6	3	12.55	13.24	1	14	-5	7.50	-6.44
1	-6	4	6.52	6.62	1	-15	0	5.41	4.67
1	-6	-5	12.76	13.65	1	-15	-1	2.44	2.01
1	-6	6	3.36	-3.50	1	15	3	4.03	-3.19
1	-6	-7	4.47	5.82	1	16	1	4.73	-3.14
1	-6	7	3.61	-3.44	2	0	0	10.21	9.12
1	-7	-1	9.68	-9.19	2	0	-2	5.70	-5.77
1	-7	-2	7.64	-7.58	2	0	2	7.03	-7.18
1	-7	2	5.47	-5.80	2	0	4	7.59	-7.22
1	-7	-3	14.17	-15.10	2	0	6	5.48	5.05
1	-7	3	6.72	-7.43	2	0	8	3.12	2.86
1	-7	5	6.14	-6.37	2	0	-10	5.02	4.59

	K	L	F ₀	F _C	H	K	L	F ₀	F _C
2	-1	-1	16.63	-15.46	2	-5	-3	13.65	-15.57
2	-1	1	18.64	-18.27	2	-5	3	9.13	-4.81
2	-1	-2	3.23	2.79	2	-5	-4	4.58	-4.86
2	-1	-3	7.19	-7.52	2	-5	4	8.29	-8.42
2	-1	3	5.00	-5.29	2	-5	5	5.98	-5.82
2	-1	-4	8.43	8.28	2	-5	-6	7.97	9.97
2	-1	4	10.20	9.56	2	-5	6	8.57	-9.02
2	-1	-5	8.01	-7.83	2	-5	-7	3.31	-4.30
2	-1	5	5.17	-4.38	2	-5	7	9.07	-8.93
2	-2	-1	4.91	4.38	2	-6	0	7.84	7.00
2	-1	-6	7.90	-9.70	2	-6	-1	8.19	-8.20
2	-1	6	17.05	16.43	2	-6	1	8.06	7.65
2	-2	0	11.12	-10.64	2	-6	-2	4.94	4.77
2	-2	1	8.39	-7.82	2	-6	2	5.30	-5.75
2	-2	-2	7.06	-6.67	2	-6	3	4.09	4.87
2	-2	2	13.04	13.99	2	-6	4	4.40	-4.39
2	-2	-3	10.70	-10.65	2	-6	6	4.19	4.32
2	-2	3	4.50	4.54	2	-7	0	3.24	3.45
2	-2	-4	11.14	11.32	2	-7	4	9.53	9.52
2	-2	4	6.40	6.26	2	-7	-5	3.99	-4.52
2	-2	-5	7.46	-7.85	2	-7	5	4.68	-4.56
2	-2	6	5.94	-5.73	2	-7	6	8.22	8.70
2	2	9	7.22	-6.38	2	-8	0	2.73	2.70
2	-3	0	9.00	8.35	2	-8	1	5.12	-5.14
2	-3	-1	46.07	48.14	2	-8	4	7.55	7.61
2	-3	1	23.00	23.52	2	-8	-5	3.72	-3.24
2	-3	-2	8.60	-8.83	2	8	8	4.14	-4.68
2	-3	2	3.82	3.70	2	-9	0	6.60	7.37
2	-3	-3	12.60	13.46	2	-9	-1	11.17	10.61
2	-3	4	11.03	-11.68	2	-9	1	11.27	11.37
2	-3	-5	4.00	4.80	2	-9	-2	8.44	-8.41
2	-3	5	18.35	18.16	2	-9	2	4.74	4.79
2	-3	-7	6.20	4.43	2	-9	-3	10.75	11.36
2	-3	7	12.07	10.88	2	-9	3	9.26	10.09
2	3	-9	4.18	6.30	2	-9	4	10.42	-10.75
2	-4	0	12.26	-11.05	2	-9	-5	5.92	5.52
2	-4	-1	4.78	4.73	2	-9	5	4.62	4.68
2	-4	1	15.06	-15.44	2	-9	-6	4.23	4.18
2	-4	2	5.61	6.14	2	-9	7	4.62	5.27
2	-4	-3	19.50	22.41	2	-10	0	2.83	-3.34
2	-4	4	3.34	-3.89	2	-10	-1	6.69	6.16
2	-4	5	6.77	6.59	2	-10	1	9.41	-9.43
2	-4	-6	3.90	-4.80	2	-10	2	7.77	-8.10
2	-4	6	6.65	-6.56	2	-10	-3	9.95	10.11
2	-4	7	4.44	-4.02	2	-10	4	7.68	-6.81
2	4	9	5.68	5.78	2	-10	-4	4.19	-4.08
2	-5	0	3.54	3.86	2	-10	-6	3.96	-4.03
2	-5	-1	19.70	-19.79	2	10	7	4.33	4.32
2	-5	1	14.89	-14.96	2	-11	-1	16.62	-15.16
2	-5	-2	4.52	-4.46	2	-11	1	8.34	-7.94

	K	L	F()	FC		K	L	F()	FC
2	-11	-3	4.43	-7.40	3	-3	1	7.50	-7.20
2	-11	1	5.12	-5.44	3	-3	-2	4.70	4.47
2	-12	0	3.35	2.45	3	-3	2	18.07	18.03
2	-12	1	4.27	4.15	3	-3	3	2.74	2.74
2	-12	-2	5.40	5.43	3	-3	-4	16.87	16.01
2	-12	-3	3.49	-3.47	3	-3	-6	13.23	13.72
2	-13	1	3.77	3.78	3	-3	6	5.67	-5.92
2	-13	-2	4.10	3.59	3	-3	-8	4.66	6.27
2	-13	4	5.77	5.30	3	-4	0	5.91	5.48
2	-14	0	3.56	2.44	3	-4	-1	2.46	-2.14
2	-15	3	5.75	4.62	3	-4	1	8.21	-8.10
2	-16	2	6.47	-4.44	3	-4	-2	5.43	-4.94
2	-17	-1	7.10	-4.78	3	-4	2	5.24	-5.32
2	-17	1	3.40	-3.78	3	-4	-3	5.74	-5.23
3	0	-1	15.34	-13.79	3	-4	3	6.84	-7.03
3	0	1	13.22	12.53	3	-4	-4	14.89	-14.47
3	0	-3	14.40	13.46	3	-4	4	7.42	-7.49
3	0	3	36.24	37.05	3	-4	7	4.22	-4.08
3	0	-5	6.25	5.46	3	-4	8	3.20	3.13
3	0	5	3.75	3.26	3	-5	-1	20.04	-19.64
3	0	9	9.36	8.32	3	-5	1	4.74	-4.47
3	-1	0	15.20	10.46	3	-5	2	8.13	-7.93
3	-1	-1	22.13	20.51	3	-5	-3	3.20	-3.19
3	-1	1	22.79	21.41	3	-5	3	8.74	-8.90
3	-1	-2	10.10	-8.98	3	-5	-4	10.63	-10.37
3	-1	2	14.50	-13.75	3	-5	4	4.10	-4.13
3	-1	-3	2.66	2.51	3	-5	5	7.31	-7.44
3	-1	3	15.18	15.10	3	-5	-6	10.23	-10.78
3	-1	-4	16.37	-14.74	3	-5	6	6.13	6.40
3	-1	4	6.14	-5.19	3	-5	-7	5.52	-7.00
3	-1	-5	5.83	5.33	3	-5	9	4.28	3.78
3	-1	5	2.63	2.32	3	-6	1	9.99	10.21
3	-1	6	6.36	6.44	3	-6	-2	15.70	15.36
3	-1	-7	11.25	9.46	3	-6	2	7.63	-7.70
3	-1	7	4.10	4.42	3	-6	-3	5.18	5.15
3	-1	9	7.77	-6.47	3	-6	3	15.01	16.36
3	-2	0	6.77	-6.14	3	-6	4	11.77	11.92
3	-2	1	16.21	-14.88	3	-6	-5	5.61	5.77
3	-2	-2	6.75	5.49	3	-6	5	6.35	6.64
3	-2	-3	5.04	4.07	3	-6	9	4.91	4.08
3	-2	3	11.24	-10.62	3	-7	-1	8.73	8.44
3	-2	-4	14.91	13.76	3	-7	1	26.43	27.20
3	-2	4	5.03	4.40	3	-7	-2	6.56	-5.49
3	-2	5	4.90	-4.50	3	-7	2	5.31	-5.46
3	-2	-5	6.57	-6.11	3	-7	-3	2.09	2.38
3	-2	6	3.33	-3.74	3	-7	3	7.18	7.77
3	-2	6	6.15	5.41	3	-7	-4	3.70	-3.48
3	-2	8	6.51	-5.01	3	-7	-5	8.17	8.43
3	-3	0	4.65	4.49	3	-7	5	2.59	-2.93
3	-3	-1	5.95	-5.65	3	-7	-7	3.62	4.77

H	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC
3	-7	7	7.43	7.06	4	-1	2	5.24	4.93
3	-7	8	3.30	-3.04	4	-1	-3	3.01	-2.67
3	-8	1	5.83	-5.90	4	-1	3	6.91	6.93
3	-8	-2	5.20	5.04	4	-1	-4	22.19	20.17
3	-8	2	4.34	-4.48	4	-1	4	5.20	5.02
3	-8	3	9.16	-9.43	4	-1	5	8.91	-8.92
3	-8	-5	5.45	-5.40	4	-1	-6	4.41	3.75
3	-8	5	7.35	-7.39	4	-1	8	6.26	-6.61
3	8	8	2.87	2.88	4	-2	0	17.96	-17.05
3	-9	0	2.81	3.15	4	-2	-1	7.14	6.68
3	-9	-1	7.22	-7.36	4	-2	1	6.12	-5.90
3	-9	1	11.26	-11.08	4	-2	-2	14.07	-12.70
3	-9	-2	2.76	2.99	4	-2	2	8.90	-8.67
3	-9	2	7.52	8.00	4	-2	-3	11.62	-11.18
3	-9	-4	9.36	9.48	4	-2	3	13.80	-13.10
3	-9	4	4.13	4.25	4	-2	-4	10.55	-9.71
3	-9	-6	6.86	7.15	4	-2	4	4.03	-4.13
3	-10	-1	3.11	-3.21	4	-2	5	12.29	-12.20
3	-10	-2	5.02	-5.21	4	-2	-5	5.41	-4.63
3	-10	-3	7.74	-8.02	4	-2	-6	4.75	-4.14
3	-10	4	5.64	-5.82	4	-2	6	8.44	-8.23
3	-11	0	5.92	-5.73	4	-2	-7	10.28	9.11
3	-11	-1	3.07	-2.99	4	-2	7	6.41	-5.90
3	-11	-3	2.70	-1.95	4	-3	-1	7.92	7.32
3	-11	-4	4.91	-3.99	4	-3	1	5.32	-4.94
3	-11	-6	8.77	-8.86	4	-3	-2	7.00	-6.46
3	-12	-1	5.23	5.67	4	-3	2	7.38	7.31
3	-12	1	5.84	6.28	4	-3	-3	3.90	-3.81
3	-12	-2	5.68	5.51	4	-3	3	13.23	-13.54
3	-12	-4	3.86	3.45	4	-3	4	3.91	-3.54
3	-12	4	6.05	6.40	4	-3	5	5.61	5.62
3	-12	-5	3.72	3.51	4	-3	7	3.18	3.30
3	-12	5	3.93	4.57	4	-4	0	16.65	-15.66
3	-13	0	5.76	-5.57	4	-4	-1	2.98	2.94
3	-13	1	8.41	8.36	4	-4	-3	4.26	4.13
3	-13	-1	3.17	-2.83	4	-4	3	10.59	10.61
3	-14	3	6.61	-6.34	4	-4	5	15.56	15.56
3	15	1	6.44	5.56	4	-4	-6	6.01	-6.36
3	15	3	3.20	2.46	4	-4	6	3.44	-3.48
4	0	0	30.10	29.27	4	-4	-7	3.61	-3.44
4	0	-2	37.39	34.88	4	-4	7	5.34	5.10
4	0	-4	10.88	9.86	4	-5	0	9.39	-8.76
4	0	4	19.15	18.72	4	-5	-1	2.57	-2.83
4	0	6	16.77	16.82	4	-5	1	11.78	11.84
4	0	-8	6.16	4.46	4	-5	-3	5.27	-5.05
4	0	-10	6.73	5.63	4	-5	3	8.06	8.09
4	-1	0	6.95	-5.49	4	-5	-4	6.83	-6.44
4	-1	-1	12.50	-11.41	4	-5	-5	10.18	9.42
4	-1	1	12.26	11.09	4	-5	-6	3.49	-4.05
4	-1	-2	4.62	4.14	4	-5	6	4.80	-4.72

"	K	L	F ₀	F _C	"	K	L	F ₀	F _C
4	-6	0	17.92	16.97	4	-12	2	7.12	7.43
4	-6	-1	4.10	4.10	4	-12	-4	5.45	4.96
4	-6	1	5.48	5.61	4	12	5	4.32	4.24
4	-6	-2	22.19	20.16	4	-13	1	6.51	-7.26
4	-6	2	5.87	6.42	4	-13	-2	4.34	4.18
4	-6	-3	5.40	-4.03	4	13	-5	4.07	-4.22
4	-6	3	12.87	-13.49	4	-14	0	3.90	-4.47
4	-6	4	10.01	10.50	4	-14	-2	8.76	-8.61
4	-6	-4	9.81	9.47	4	14	4	3.65	-3.77
4	-6	5	3.64	-3.72	4	15	-3	3.43	3.20
4	-6	-6	3.34	3.29	5	0	-1	7.62	7.11
4	-6	6	10.00	9.98	5	0	1	12.33	11.56
4	-6	7	3.42	3.68	5	0	-3	6.81	6.84
4	-7	0	3.00	-8.79	5	0	3	4.94	4.49
4	-7	-1	4.94	-4.72	5	0	-5	8.05	7.35
4	-7	1	4.82	-5.38	5	0	5	9.07	-9.22
4	-7	-2	3.79	9.87	5	0	-7	13.56	12.54
4	-7	2	14.40	14.53	5	0	-9	4.47	3.69
4	-7	4	8.01	8.73	5	-1	0	4.24	-3.44
4	-7	-5	6.74	-6.60	5	-1	-1	11.31	10.96
4	-7	5	4.19	-3.47	5	-1	1	4.17	-3.76
4	-7	6	3.51	-3.45	5	-1	-2	3.47	-2.91
4	-8	0	6.10	-6.15	5	-1	2	8.08	-7.45
4	-8	1	3.30	-3.31	5	-1	-3	4.80	-4.38
4	-8	-2	18.52	-18.70	5	-1	3	5.78	-5.47
4	-8	2	5.53	-5.70	5	-1	-4	2.86	2.69
4	-8	-3	4.52	-4.40	5	-1	-5	10.67	-10.28
4	-8	3	7.85	-8.78	5	-1	5	2.75	-2.75
4	-8	-4	7.01	-7.31	5	-1	-8	3.93	-3.74
4	-8	4	7.34	-7.48	5	-1	8	4.00	-3.69
4	-8	5	3.53	-3.40	5	-2	0	17.02	-15.98
4	-8	-6	2.62	1.61	5	-2	-1	6.84	6.47
4	-8	6	6.80	-7.38	5	-2	1	9.54	-9.14
4	-9	0	2.85	2.47	5	-2	-2	23.36	-20.96
4	-9	-1	4.90	4.41	5	-2	2	10.31	-9.47
4	-9	-2	5.70	-5.54	5	-2	-3	2.88	-2.93
4	-9	2	4.82	4.93	5	-2	3	7.02	-6.95
4	-9	-3	4.15	4.70	5	-2	4	11.05	-11.24
4	-9	4	3.16	-3.16	5	-2	-5	12.06	-11.79
4	-9	-5	3.24	-3.28	5	-2	5	8.59	8.54
4	-9	6	3.77	-3.77	5	-2	-6	5.15	-4.53
4	-9	8	4.56	-4.00	5	-2	6	4.28	-4.76
4	-10	-1	3.77	3.88	5	-2	-7	5.29	-4.66
4	-10	3	7.10	7.73	5	-2	7	4.47	4.21
4	-10	4	2.63	-2.62	5	-2	-8	6.92	-6.18
4	-10	5	8.08	8.25	5	-2	8	6.90	-6.30
4	-11	0	4.44	-4.56	5	-3	0	2.74	2.51
4	-11	-1	3.71	3.68	5	-3	1	6.60	-6.58
4	-12	1	2.51	2.66	5	-3	-2	5.57	-5.15
4	-12	-2	4.23	4.20	5	-3	2	29.21	27.78

	A	I	F)	FC	H	K	L	F)	FC
5	-3	-3	5.12	4.05	5	-8	2	5.20	-4.77
5	-3	-3	8.22	8.18	5	-8	-3	4.57	4.71
5	-3	-4	5.91	4.07	5	-8	4	6.25	-6.72
5	-3	4	5.46	5.09	5	-8	-5	7.48	-7.46
5	-3	-6	3.68	3.03	5	8	-7	5.39	-6.77
5	-3	8	9.86	8.89	5	8	7	5.20	5.21
5	-4	0	29.90	28.40	5	-9	0	6.52	6.73
5	-4	-1	2.97	2.78	5	-9	1	4.43	-5.01
5	-4	1	3.07	-3.02	5	-9	2	3.89	3.74
5	-4	-2	12.44	11.00	5	-9	-3	6.71	6.97
5	-4	2	15.34	14.61	5	-9	3	8.92	9.64
5	-4	-3	10.00	-9.64	5	-9	4	4.15	4.16
5	-4	3	5.97	-5.74	5	-9	5	4.80	4.92
5	-4	5	4.82	5.10	5	-9	-6	3.34	3.27
5	-4	-6	8.18	7.76	5	9	8	2.89	2.42
5	-4	6	8.77	8.18	5	-10	0	15.42	16.04
5	-4	9	9.07	-8.41	5	-10	-1	4.85	-4.54
5	-5	0	10.34	-9.56	5	-10	2	8.04	8.80
5	-5	-1	7.13	-7.05	5	-10	-3	2.84	-2.31
5	-5	1	3.51	-3.43	5	-10	-4	3.80	3.76
5	-5	-2	4.62	4.41	5	-10	5	3.07	-3.48
5	-5	2	7.50	-7.03	5	10	6	6.08	-6.87
5	-5	-3	5.88	5.77	5	-11	0	2.87	-2.94
5	-5	3	4.44	-4.16	5	-11	1	3.12	-3.27
5	-5	-6	4.04	-4.01	5	-11	-2	5.39	5.28
5	-5	6	3.08	-3.07	5	-11	2	6.82	-7.45
5	-5	-7	5.10	-4.62	5	-12	0	6.63	-6.09
5	-5	9	3.86	3.14	5	-12	1	3.98	4.00
5	-6	0	9.29	-8.78	5	-12	2	2.32	-2.80
5	-6	-1	2.63	2.44	5	12	-5	5.95	6.04
5	-6	1	10.00	10.19	5	-14	-1	3.08	-3.01
5	-6	-2	7.20	-6.72	5	15	3	3.17	-3.17
5	-6	2	3.18	-3.20	5	16	-1	3.20	-2.68
5	-6	-3	3.42	3.18	6	0	0	2.38	-2.40
5	-6	3	3.54	3.40	6	0	2	20.05	-19.32
5	-6	-4	3.39	-3.31	6	0	6	5.87	5.94
5	-6	-5	9.80	9.17	6	0	8	6.13	-5.09
5	-6	5	5.86	-5.46	6	-1	0	4.08	3.14
5	-6	6	3.73	-3.64	6	-1	-1	14.57	-14.12
5	-6	-7	7.67	8.10	6	-1	1	8.38	-8.07
5	-7	1	1.73	-2.11	6	-1	2	15.14	14.38
5	-7	-2	5.09	-4.42	6	-1	3	3.05	2.39
5	-7	2	4.57	-4.46	6	-1	-4	10.05	10.05
5	-7	-3	4.26	-4.62	6	-1	4	12.63	13.07
5	-7	4	5.38	-5.12	6	-1	-5	4.61	-4.76
5	-7	-5	5.10	-4.48	6	-1	5	7.43	-7.73
5	-8	0	4.76	-4.68	6	-1	6	8.35	8.50
5	-8	-1	3.55	-3.31	6	-2	0	13.94	13.53
5	-8	1	6.52	-6.88	6	-2	1	8.45	-8.22
5	-8	-2	19.01	-10.14	6	-2	-2	4.42	-4.32

J	K	L	F ₀	F _C	J	K	L	F ₀	F _C
6	-2	2	9.44	8.72	6	-6	-3	3.44	-3.95
6	-2	-3	7.40	-7.17	6	-6	7	5.77	5.75
6	-2	3	5.10	-4.47	6	-7	-1	3.20	-3.48
6	-2	-4	3.53	-3.14	6	-7	-2	4.90	4.56
6	-2	4	3.82	-3.47	6	-7	2	7.91	8.01
6	-2	-5	12.67	-11.40	6	-7	4	14.46	15.19
6	-2	-6	6.27	6.10	6	-7	-5	2.84	-2.17
6	-2	7	3.40	3.22	6	-7	6	4.02	4.10
6	-2	8	2.89	2.66	6	-8	0	8.14	8.61
6	-2	9	3.46	-1.70	6	-8	-1	7.13	-7.54
6	-3	0	3.19	3.10	6	-8	2	6.30	6.43
6	-3	-1	14.44	18.48	6	-8	-3	5.88	-5.71
6	-3	1	3.94	3.57	6	-8	4	2.42	2.97
6	-3	2	6.13	-5.73	6	-8	5	4.13	-4.25
6	-3	-3	14.26	14.03	6	-8	-6	5.00	4.92
6	-3	3	4.51	4.38	6	-9	0	3.53	3.59
6	-3	4	4.48	-4.46	6	-9	-1	6.75	7.14
6	-3	-5	4.10	7.31	6	-9	1	4.42	4.68
6	-3	5	15.72	15.66	6	-9	2	5.83	-6.05
6	-3	-6	2.47	-2.26	6	-9	-3	7.28	7.76
6	-3	6	3.00	2.70	6	-9	3	5.04	5.11
6	-3	-7	3.41	3.07	6	-9	4	6.20	-6.33
6	-4	-1	4.99	-5.17	6	-9	-5	4.87	4.14
6	-4	1	6.78	6.49	6	-9	5	4.82	5.20
6	-4	-2	2.30	-1.61	6	-10	0	8.52	-8.73
6	-4	2	3.70	3.51	6	-10	2	2.92	-3.36
6	-4	-3	9.02	8.44	6	-10	-3	5.72	6.01
6	-4	3	4.41	4.49	6	-10	3	5.88	6.28
6	-4	4	4.74	-5.15	6	-10	-5	7.02	6.70
6	-4	-5	16.43	15.44	6	-10	-6	3.62	-4.48
6	-4	-7	3.21	2.63	6	-11	0	2.55	-2.66
6	-4	7	5.69	-5.53	6	-11	-1	3.49	-4.25
6	-5	0	2.62	-2.64	6	-11	2	3.48	-3.53
6	-5	-1	8.60	-8.68	6	-11	-3	10.43	-11.70
6	-5	1	3.11	-3.13	6	-11	3	6.67	-7.25
6	-5	-2	6.22	5.77	6	-11	5	4.17	-4.62
6	-5	2	14.48	-14.40	6	-12	-5	3.30	3.18
6	-5	-3	13.60	-13.68	6	-13	2	3.97	3.79
6	-5	3	7.47	-7.57	6	-13	4	4.72	-5.14
6	-5	-4	11.04	-10.61	7	0	-1	3.52	-3.63
6	-5	4	4.85	-5.11	7	0	1	22.00	21.14
6	-5	-5	4.16	-3.77	7	0	-3	5.79	-6.11
6	-5	5	8.23	-8.67	7	0	3	7.27	7.74
6	-5	6	4.71	-5.03	7	0	5	6.51	-6.52
6	-5	7	4.62	-4.35	7	0	-7	3.33	2.94
6	-5	8	3.95	3.11	7	0	7	9.10	8.43
6	-6	0	3.83	-3.98	7	0	9	7.28	6.76
6	-6	-1	2.87	-2.99	7	-1	0	2.86	-2.48
6	-6	1	9.29	9.68	7	-1	-1	25.63	25.39
6	-6	2	7.77	-8.03	7	-1	1	10.52	9.70

			F	FC				F	FC
7	-1	2	4.02	-7.61	7	-5	6	5.41	5.44
7	-1	-3	11.60	11.42	7	-6	0	4.13	-4.26
7	-1	3	6.71	6.46	7	-6	1	9.40	9.69
7	-1	-4	4.74	-4.23	7	-6	-2	3.39	3.13
7	-1	4	7.23	7.47	7	-6	2	6.85	6.60
7	-1	5	4.82	4.36	7	-6	-3	2.80	-2.40
7	-1	-6	4.00	-4.10	7	-6	-4	3.66	3.48
7	-1	-7	6.57	6.35	7	-6	4	6.64	6.88
7	-1	7	8.50	7.09	7	-7	5	7.58	7.78
7	1	8	3.00	-2.43	7	-6	6	4.77	-4.98
7	-2	0	5.04	-5.02	7	6	7	5.60	5.27
7	-2	-1	5.00	-4.41	7	-7	0	2.15	2.42
7	-2	1	4.23	-3.21	7	-7	-1	18.80	20.12
7	-2	-2	9.70	-9.45	7	-7	1	13.32	13.79
7	-2	2	6.99	6.63	7	-7	-2	3.69	-3.72
7	-2	3	2.40	-2.47	7	-7	2	3.12	-2.62
7	-2	-4	7.83	7.40	7	-7	-3	6.57	7.13
7	-2	-5	4.03	4.28	7	-7	-4	4.17	-3.90
7	2	-8	4.02	3.76	7	7	7	9.39	-8.59
7	2	8	4.60	3.68	7	-8	0	3.74	-4.23
7	2	9	3.80	-3.73	7	-8	-1	2.73	-2.63
7	-3	0	4.51	4.66	7	-8	1	7.13	-7.53
7	-3	1	4.70	-4.63	7	-8	-2	2.56	-2.77
7	-3	-2	6.10	5.49	7	-8	-3	7.10	7.28
7	-3	2	3.93	4.09	7	8	6	2.92	2.96
7	-3	-3	4.60	-4.42	7	8	7	3.54	-3.31
7	-3	-4	2.83	2.48	7	-9	0	5.15	5.65
7	-3	4	7.00	-7.11	7	-9	-1	3.82	-4.39
7	-3	-6	4.79	4.75	7	-9	1	4.49	-4.72
7	-3	6	6.07	-6.15	7	-9	-3	5.37	-6.06
7	-3	-7	2.63	2.16	7	-9	4	3.46	-3.74
7	3	-8	7.83	8.23	7	-9	-5	2.54	-2.22
7	-4	1	2.40	-2.68	7	9	7	3.59	3.33
7	-4	-2	5.14	5.20	7	-11	0	3.47	-3.43
7	-4	2	4.31	-4.08	7	-11	1	3.66	-3.97
7	-4	-3	4.03	-4.10	7	-11	2	2.49	2.80
7	-4	3	4.31	-4.52	7	-12	2	5.07	5.07
7	-4	-6	4.04	-3.44	7	13	-1	4.60	-5.59
7	4	8	3.10	-3.16	7	13	1	5.13	-6.08
7	-5	0	3.03	-4.22	7	13	-2	2.97	-2.96
7	-5	-1	10.50	-10.85	7	13	5	3.46	-3.73
7	-5	1	4.72	-4.16	8	0	0	3.84	4.25
7	-5	-2	4.65	4.32	8	0	-2	10.73	10.78
7	-5	2	3.54	-3.03	8	0	2	6.02	5.66
7	-5	-3	10.75	-10.47	8	0	-4	14.00	13.69
7	-5	3	11.01	-11.10	8	0	4	13.23	13.41
7	-5	-4	2.17	2.01	8	-1	0	6.94	6.96
7	-5	4	6.50	6.47	8	-1	-1	6.91	7.17
7	-5	5	5.50	-5.44	8	-1	1	5.01	5.04
7	-5	-6	7.62	-7.19	8	-1	2	11.97	11.69

	K	L	FC	FC	H	K	L	FC	FC
a	-1	-4	9.63	9.40	A	-H	1	7.99	-8.61
a	-1	-5	4.29	4.22	A	-H	-2	5.83	-5.67
a	-1	-6	9.36	9.46	A	-H	2	7.15	-7.46
a	1	7	3.75	3.67	A	-H	3	2.52	-2.66
a	-2	0	3.62	-3.42	A	-H	-4	9.34	-9.26
a	-2	1	14.93	-15.25	A	-H	4	6.67	-6.00
a	-2	-2	8.86	-9.12	A	H	7	2.94	3.12
a	-2	3	7.55	-7.45	A	-9	0	3.61	3.48
a	-2	-4	4.42	-4.30	A	-9	-1	3.67	-4.23
a	-2	4	8.16	-8.12	A	-9	1	3.64	-3.99
a	-2	-5	8.63	-8.47	A	-9	-3	2.18	2.60
a	-2	5	5.60	-5.72	A	H	6	5.48	-5.50
a	-2	6	4.39	-4.55	A	-10	3	8.91	9.25
a	2	7	5.89	5.42	A	10	5	3.70	-3.66
a	-3	0	4.09	4.19	A	-11	-1	3.72	4.23
a	-3	-1	3.99	-3.40	A	-11	1	5.87	6.49
a	-3	1	13.21	-12.94	A	-11	-2	4.49	-4.90
a	-3	-2	3.61	-3.71	A	12	2	3.72	3.42
a	-3	3	4.99	-5.12	A	13	-1	4.24	-5.23
a	-3	4	3.37	-2.44	A	14	2	3.38	-3.72
a	-3	5	4.42	4.16	q	0	-3	6.07	6.67
a	3	7	5.15	-5.17	q	0	3	5.03	-4.68
a	-4	0	6.85	-7.29	q	0	5	8.75	-9.36
a	-4	1	9.00	9.16	q	-1	-1	4.57	4.84
a	-4	-2	4.24	-4.18	q	-1	1	5.84	-5.82
a	-4	2	4.21	4.16	q	-1	-2	1.84	-2.11
a	-4	3	14.44	15.75	q	-1	2	4.18	-4.18
a	-4	5	6.51	6.49	q	-1	-6	3.09	3.56
a	-5	0	3.00	-2.40	q	-2	0	6.09	-6.47
a	-5	-1	9.17	9.62	q	-2	-1	5.04	-5.09
a	-5	1	8.44	8.46	q	-2	1	5.04	-4.99
a	-5	-2	4.02	-4.14	q	-2	-2	14.95	-15.37
a	-5	2	5.40	-5.42	q	-2	2	7.22	-7.02
a	-5	-4	8.30	-8.42	q	-2	3	7.95	7.94
a	-5	4	3.20	-3.10	q	-2	-4	7.25	-7.34
a	5	-7	3.50	4.09	q	-2	4	10.49	-10.85
a	-6	1	4.33	-4.64	q	-2	5	5.57	5.61
a	-6	-2	7.80	7.74	q	-2	-6	2.44	-2.45
a	-6	2	4.10	4.62	q	-2	6	4.70	-5.16
a	-6	-3	4.39	4.23	q	2	8	3.39	2.91
a	-6	3	6.07	-6.37	q	-3	0	7.77	8.41
a	-6	-4	8.55	8.42	q	-3	2	4.40	4.34
a	-6	4	8.91	9.49	q	-3	3	3.57	3.90
a	-6	-5	2.73	-2.01	q	-3	-4	6.45	-6.12
a	-7	0	4.44	4.42	q	-3	4	4.46	-4.73
a	-7	-1	5.11	-5.52	q	3	6	4.62	4.61
a	-7	2	6.81	6.87	q	3	8	7.09	6.79
a	-7	-4	6.74	6.41	q	-4	0	10.41	11.41
a	7	-6	8.30	-9.39	q	-4	-2	19.11	19.69
a	-8	0	2.50	2.20	q	-4	-4	5.99	6.25

M	K	L	F11	FC
12	-1	0	7.65	7.97
12	-1	-1	3.01	2.62
12	1	-3	5.23	5.38
12	1	-6	4.39	-4.83
12	-2	-1	5.23	-5.20
12	-2	1	7.71	-7.42
12	-2	2	4.26	-4.32
12	2	4	3.13	-3.45
12	-3	-1	8.31	-8.55
12	-3	1	7.06	-7.18
12	3	5	3.86	-3.79
12	4	1	9.36	-9.49
12	4	3	4.05	-4.22
12	5	0	4.94	5.25
12	5	-1	6.75	7.25
12	5	2	3.91	3.93
12	5	5	4.50	4.56
12	6	2	3.39	3.66
12	7	0	4.89	-4.95
12	8	-1	2.81	3.44
12	8	2	5.40	-5.49
13	0	3	6.05	-6.31
13	2	1	4.78	4.49
13	2	-2	6.34	6.19
13	2	4	6.24	6.64
13	2	-4	4.47	4.79
13	3	2	3.34	-3.55
13	4	-2	5.84	-6.26
13	4	-4	6.97	-7.72
13	4	4	7.27	-7.47
14	0	0	5.74	-5.88
14	0	-2	7.57	-8.25
14	1	0	5.81	-6.28
14	2	1	3.18	4.03
14	4	-1	4.51	-4.72

b) Strukturfaktoren von $(\text{HgJ})_2 \text{TiF}_6$

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
0	2	0	7.74	-5.93	0	13	1	13.96	9.65
0	4	0	25.91	-19.37	0	12	1	3.53	-8.47
0	6	0	13.14	11.63	0	14	1	3.05	-2.32
0	10	0	22.83	-21.37	1	1	1	3.86	5.22
0	12	0	9.42	-9.47	1	3	1	15.49	-16.42
0	14	0	9.12	9.59	1	7	1	3.02	-3.17
1	1	0	2.27	-3.76	1	11	1	12.72	-11.61
1	3	0	12.44	-10.31	1	13	1	6.62	-6.14
1	5	0	21.89	-18.38	2	4	1	21.45	20.04
1	7	0	6.23	4.95	2	6	1	26.50	24.78
1	11	0	3.15	3.33	2	8	1	2.63	-1.31
1	13	0	5.41	-6.04	2	10	1	12.12	-11.00
1	15	0	8.57	9.63	3	1	1	2.61	2.19
2	1	0	9.75	-8.22	3	3	1	13.22	-14.46
2	3	0	6.31	6.31	3	5	1	4.46	4.31
2	5	0	22.77	-20.43	3	7	1	9.07	-8.37
2	7	0	8.62	-7.55	3	9	1	5.92	-5.74
2	10	0	18.18	17.39	3	11	1	3.44	-3.60
2	12	0	6.47	6.14	4	2	1	22.00	21.31
2	14	0	21.32	-23.64	4	4	1	2.09	-2.62
3	1	0	14.03	-13.20	4	6	1	14.33	-13.75
3	3	0	6.13	-8.31	4	8	1	23.23	26.90
3	5	0	1.43	-1.40	4	10	1	8.12	8.33
3	7	0	7.03	-6.41	5	1	1	6.32	6.99
3	11	0	11.06	11.47	5	3	1	8.35	-7.94
3	13	0	3.23	-2.81	5	5	1	2.35	-3.05
4	2	0	5.13	-5.35	5	7	1	6.41	-6.36
4	4	0	3.13	-10.40	5	9	1	2.44	2.61
4	6	0	10.91	10.22	5	11	1	8.03	-8.29
4	8	0	22.92	22.96	6	2	1	19.40	-19.11
4	10	0	13.15	-19.17	6	4	1	11.31	11.11
4	12	0	5.74	-5.56	6	6	1	15.62	16.00
5	1	0	1.58	0.29	6	10	1	6.91	-7.75
5	3	0	9.85	-10.63	7	3	1	10.12	-9.37
5	5	0	12.71	-13.76	7	5	1	5.27	5.87
5	7	0	6.65	7.32	7	7	1	3.42	-3.10
5	11	0	2.29	2.44	0	2	2	5.21	5.51
6	1	0	2.67	-2.45	0	4	2	7.65	3.02
6	3	0	4.47	4.67	0	6	2	11.61	-10.77
6	5	0	22.03	23.20	0	8	2	23.45	-22.37
6	7	0	13.01	-14.27	0	10	2	19.75	18.07
6	9	0	2.43	-2.37	0	12	2	5.41	5.53
6	11	0	11.61	14.21	0	14	2	3.45	-10.02
7	1	0	6.53	-7.26	1	1	2	4.14	5.20
7	3	0	4.93	4.50	1	3	2	4.82	6.02
7	5	0	3.55	-3.67	1	5	2	3.34	10.74
8	1	0	13.53	20.39	1	7	2	3.42	-3.25
0	3	1	21.37	25.35	1	9	2	2.96	7.14
1	5	1	4.06	-3.60	1	11	2	6.42	-5.55
2	7	1	17.94	-16.17	1	13	2	3.61	3.20

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
1	15	2	7.77	-7.57	3	3	7	3.77	3.98
2	3	2	4.10	3.47	3	11	3	8.44	8.27
2	2	2	5.03	-5.63	4	2	3	14.42	-14.05
2	4	2	20.94	-31.41	4	4	3	2.33	2.34
2	6	2	16.85	16.17	4	5	3	9.08	9.10
2	4	2	4.40	4.35	4	8	3	19.87	-19.47
2	10	2	15.35	-14.47	4	10	3	5.67	-5.32
2	12	2	4.15	-3.93	5	1	3	6.74	-5.34
2	14	2	18.66	19.33	5	3	3	4.05	3.74
3	1	2	4.30	5.81	5	5	3	2.81	2.69
3	3	2	2.47	2.44	5	7	3	6.04	6.44
3	5	2	9.47	9.27	6	2	3	12.85	11.23
3	11	2	3.41	-3.73	6	4	3	9.42	-8.76
3	13	2	4.93	4.33	6	6	3	10.37	-9.27
4	2	2	4.15	3.84	7	3	3	7.63	6.47
4	4	2	9.38	9.10	7	5	3	4.33	-3.36
4	6	2	7.70	-7.76	0	2	4	3.42	-3.46
4	8	2	14.63	-18.00	0	4	4	6.73	-7.40
4	10	2	13.88	13.83	0	6	4	7.30	7.20
5	3	2	7.02	6.78	0	8	4	15.32	15.03
5	5	2	8.29	8.07	0	10	4	12.36	-12.33
5	7	2	5.32	-5.35	0	12	4	3.91	-3.88
5	9	2	2.14	2.41	1	1	4	2.63	-2.65
6	3	2	4.85	5.02	1	3	4	3.33	-3.70
6	5	2	3.40	-2.55	1	5	4	6.29	-6.76
6	4	2	21.47	-20.38	1	7	4	2.33	2.28
6	6	2	9.92	9.34	1	11	4	3.32	3.92
6	8	2	3.84	4.29	1	13	4	2.63	-2.10
7	1	2	6.12	5.74	2	3	4	4.30	-3.71
7	5	2	3.86	2.81	2	5	4	3.54	3.63
7	7	2	21.53	-22.42	2	7	4	19.24	20.40
0	6	3	15.40	14.29	2	9	4	10.63	-10.73
0	8	3	23.45	-23.27	2	11	4	3.11	-3.36
0	10	3	8.30	-8.54	2	13	4	10.18	10.20
0	12	3	3.97	4.33	2	15	4	2.74	3.02
0	14	3	2.35	2.34	3	1	4	3.31	-3.60
1	1	3	4.35	-4.53	3	3	4	5.84	-5.50
1	3	3	6.95	8.95	3	5	4	5.83	5.98
1	5	3	7.23	7.21	4	7	4	2.36	-2.62
1	7	3	6.73	6.72	4	9	4	6.67	-6.74
1	9	3	3.63	3.87	4	11	4	5.51	5.46
2	2	3	21.33	23.17	4	13	4	12.20	12.36
2	4	3	11.81	-12.73	5	1	4	4.93	-4.43
2	6	3	18.76	-18.40	5	3	4	5.91	-5.24
2	8	3	8.75	8.87	5	5	4	3.54	3.85
2	10	3	13.35	-18.90	6	7	4	4.02	-3.98
3	1	3	2.17	0.82	6	9	4	2.33	2.03
3	3	3	12.75	12.43	6	11	4	15.14	13.73
3	5	3	4.55	-4.45	6	13	4	7.15	-6.51
3	7	3	2.21	2.75	0	15	5	11.09	11.17

H	K	L	FO	FC
0	4	5	2.73	-2.45
0	5	5	7.41	-7.24
0	7	5	16.25	16.31
0	11	5	4.35	4.27
0	12	5	4.73	-5.23
1	3	5	5.22	-6.13
1	7	5	3.19	-2.93
1	11	5	5.02	-4.84
2	2	5	12.62	-13.43
2	4	5	8.07	8.25
2	5	5	10.69	11.14
2	11	5	5.07	-5.18
3	3	5	5.55	-5.43
3	5	5	2.01	2.14
3	7	5	3.36	-3.46
3	3	5	2.67	-2.30
4	2	5	10.63	10.15
4	5	5	6.64	-7.03
5	1	5	3.57	2.78
5	3	5	3.74	-3.42
6	2	5	11.40	-10.05
0	1	6	25.03	-21.84
0	4	6	7.39	7.70
0	5	6	3.31	-4.17
0	9	6	10.53	-12.37
0	11	6	6.65	6.37
1	3	6	2.24	2.53
1	5	6	4.53	4.25
2	1	6	5.16	4.50
2	2	6	1.40	-2.36
2	4	6	13.33	-14.33
2	5	6	6.24	6.72
2	3	6	3.12	3.49
3	1	6	3.31	3.50
3	5	6	1.35	1.17
4	1	6	17.48	-15.42
4	2	6	1.97	1.37
0	2	7	7.22	-7.02
0	5	7	4.67	4.79
1	3	7	3.27	3.03
2	2	7	8.05	8.32
2	4	7	4.70	-4.55
2	5	7	7.33	-7.37
3	3	7	3.45	2.61

V. 5. Durchführung der Berechnungen

Die im Verlauf dieser Arbeit benötigten Berechnungen wurden an der Rechenanlage CD 3300 der Fa. Control Data im Rechenzentrum der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt. Folgende Rechenprogramme standen zur Verfügung:

1. Umrechnung der beobachteten Intensitäten aus Weißenberg - Aufnahmen in F^2 - Werte.
2. Programm Powder zur Auswertung von Pulveraufnahmen.
3. Programm Diffaus zur Korrektur von Daten vom Vierkreisdiffraktometer.
4. Programm für dreidimensionale Patterson- und Fourier - Synthesen, Version A und B .
5. Full - Matrix - Least - Squares - Programm für isotrope und anisotrope Eingabe.
6. Abstände und Winkelprogramm.

Programmautoren:

1. Prof. Dr. H.G. v. Schnering, Universität Münster
2. Dr. M. Dräger, Universität Mainz
3. Dipl.Chem. D. Messer, Universität Erlangen-Nürnberg
- 4.-6. Prof. Dr. H. Burzlaff und Dr. R. Böhme, Universität Erlangen-Nürnberg

Für die Überlassung der Rechenprogramme danke ich den genannten Autoren.

Weiterhin wurde vom Verfasser dieser Arbeit folgendes Programm erstellt:

7. Absorptionskorrektur der F_o - Werte von $O(HgJ)_2$
 $(HgOH)ClO_4$.

Den Herren des Rechenzentrums der Universität Erlangen-Nürnberg danke ich für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit.

Herrn Dipl.Math. G. Stöht danke ich für die Hilfe bei der Abfassung des Programms Nr. 7 .

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) G. Bergerhoff, Angew. Chem. 76 (1964) 697.
- 2) D. Breiting, Habilitationsschrift, Universität Erlangen-Nürnberg (1969).
- 3) K.H. Lieser, J. Inorg. Nucl. Chem. 26 (1964) 1571.
- 4) K.B. Yatsimirskii, Ber. Akad. Wiss. UdSSR, N.S. 77 (1951) 819.
- 5) R.G. Pearson, J. Amer. Chem. Soc. 85 (1963) 3533.
- 6) D. Grdenić, Quart. Rev. 19 (1965) 303.
- 7) D. Breiting und K. Brodersen, Angew. Chem. 82 (1970) 379.
- 8) K. Brodersen, Habilitationsschrift, Universität Tübingen (1957).
- 9) J.D. Dunitz und L.E. Orgel, Advances Inorg. Chem. Radiochem. 2 (1960) 34.
- 10) L.E. Orgel, J. Chem. Soc. (London) (1958) 4186.
- 11) R.S. Nyholm, Proc. Chem. Soc. (London) (1961) 273.
- 12) S. Scavnicar, Z. Kristallogr. 118 (1963) 248.
- 13) A. Weiss u. G. Hoffmann, Z. Naturforsch. 15b (1960) 679.
- 14) W. Thiel, F. Weller, J. Lorberth und K. Dehnicke, Z. anorg. allg. Chem. 381 (1971) 57.
- 15) W. Beitelschmidt, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1972).
- 16) J.H.S. Green, Spectrochim. Acta 24A (1968) 863.
- 17) J.H.R. Clarke und L.A. Woodward, Spectrochim. Acta 23A (1967) 2077.

- 18) A. Weiss, G. Nagorsen und A. Weiss, Z. anorg. allg. Chem. 274 (1953) 151.
- 19) S. Scavničar und D. Grdenić, Acta crystallogr. 8 (1955) 275.
- 20) K. Aurivillius, Arkiv. Kemi 22 (1964) 517, 537.
- 21) D. Breitingner und W. Morell, in Vorbereitung.
- 22) H. Puff und R. Kohlschmidt, Naturwissenschaften 49 (1962) 299.
- 23) H. Puff und J. Küster, Naturwissenschaften 49 (1962) 464.
- 24) H. Puff, D. Heine und G. Lieck, Naturwissenschaften 55 (1968) 298.
- 25) H. Puff, G. Lorbacher und D. Heine, Naturwissenschaften 56 (1969) 461.
- 26) S. Nagorsen, S. Lyng, A. Weiss und A. Weiss, Angew. Chem. 74 (1962) 119.
- 27) G. Bergerhoff und J. Paeslack, Z. Kristallogr. 126 (1968) 112.
- 28) A. Weiss, S. Lyng und A. Weiss, Z. Naturforsch. 15b (1960) 678.
- 29) G. Björnlund, Acta Chem. Scand. 25 (1971) 1645.
- 30) B. Ribar, B. Matkovic, M. Sljukic und F. Gabela, Z. Kristallogr. 134 (1971) 311.
- 31) G. Johansson, Acta chem. scand. 25 (1971) 1905.
- 32) H. Puff, Angew. Chem. 75 (1963) 681.
- 33) H. Morse, Z. physik. Chem. 41 (1902) 709.
- 34) D. Breitingner und K. Köhler, Inorg. Nucl. Chem. Letters 8 (1972) 957.
- 35) R.J. Gillespie, R. Hulme und D.A. Humphreys, J. Chem. Soc. A (1971) 3574.

- 36) C. Mahon und D. Britton, Inorg. Chem. 10 (1971) 2331.
- 37) C. Mahon und D. Britton, Inorg. Chem. 10 (1971) 586.
- 38) R.P.J. Cooney und J.R. Hall, J. Inorg. Nucl. Chem. 34 (1972) 1519.
- 39) A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, Friedr. Vieweg Verl. (Braunschweig) 1913.
- 40) E. Schultze - Rhonhof und G. Bergerhoff, Z. anorg. allg. Chem. 347 (1966) 240.
- 41) E. Schultze - Rhonhof und G. Bergerhoff, Acta crystallogr.B 25 (1969) 2645.
- 42) G. Bergerhoff, Z. anorg. allg. Chem. 299 (1959) 328.
- 43) R. Birnstock und D. Britton, Z. Kristallogr. 132 (1970) 87.
- 44) K.H. Lieser, Z. anorg. allg. Chem. 295 (1958) 106.
- 45) D. Breitingner und E. Wolf, Naturwissenschaften 57 (1970) 89.
- 46) K. Köhler, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (1970).
- 47) H. Puff, Angew. Chem. 74 (1962) 659, 507.
- 48) R. Dötzer und A. Meuwesen, Z. anorg. allg. Chem. 301 (1961) 79.
- 49) E. Wolf, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1969).
- 50) A.J. Edwards, M.A. Mouty, R.D. Peacock und A.J. Suddens, J. Chem. Soc. A (1964) 4087.
- 51) N.N. Greenwood, A.C. Sarma und B.P. Straughan, J. Chem. Soc. A (1966) 1446.
- 52) F. Seel, Chimica 22 (1968) 79.
- 53) R.E. Dodd, L.A. Woodward und H.L. Roberts, Trans Faraday Soc. 52 (1956) 1052.

- 54) J.W. Levin und C.V. Berney, J. Chem. Phys. 44 (1966) 2557.
- 55) R.J. Gillespie und E.A. Robinson, Canad. J. Chem. 39 (1961) 2171.
- 56) J.K. O'Loane und M.K. Wilson, J. Chem. Phys. 23 (1955) 1313.
- 57) E.L. Pace und H.V. Samuelson, J. Chem. Phys. 44 (1966) 3682.
- 58) R.D. Shelton, A.H. Nielsen und W.H. Fletcher, J. Chem. Phys. 21 (1953) 2178.
- 59) E.C.M. Grigg und G.R. Johnston, Austral. J. Chem. 19 (1966) 1147.
- 60) A.J. Frueh und N. Gray, Acta crystallogr. B 24 (1962) 156.
- 61) W. Lange und K. Askitopoulos, Z. anorg. allg. Chem. 223 (1935) 370.
- 62) R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures, Vol. 3 (1935) 2nd ed.
- 63) F.A. Cotton und G. Wilkinson, Anorganische Chemie, Verl. Chemie, 1. Aufl. (1967) 635.
- 64) W.H. Zachariasen, Z. Kristallogr. 73 (1930) 141.
- 65) B. Pesce, Gazz. chim. ital. 60 (1930) 936.
- 66) C. Gottfried und C. Schusterius, Z. Kristallogr. 76 (1932) 65.
- 67) F.S. Lee und B.B. Carpenter, J. Phys. Chem. 63 (1959) 279.
- 68) L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verl. Chemie, 2. Aufl. (1964) 297, 298.
- 69) J.A.A. Ketelaar und R.L. Fulton, Z. Elektrochem. 64 (1960) 641.
- 70) E. Steger und K. Danzer, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 68 (1964) 635.
- 71) H.A. Bonadeo und E. Silberman, Spectrochim. Acta 26A (1970) 2337.

- 72) K.R. Loos, V.A. Campanile und C.T. Goetschel.
Spectrochim. Acta 26A (1970) 365.
- 73) K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination
Compounds, John Wiley and Sons, New York, London, 2. Aufl.
(1970).
- 74) A.M. Qureshi, A.H. Hardin und F. Aubke, Canad. J. Chem.
49 (1971) 816.
- 75) G.M. Begun und A.C. Rutenberg, Inorg. Chem. 6 (1967) 2212.
- 76) R.P.J. Cooney und J.R. Hall, Inorg. Nucl. Chem. Letters
7 (1971) 1017.
- 77) H.R. Christen, Grundlagen der allgemeinen und anorganischen
Chemie, Verl. Sauerländer - Salle, 2. Aufl. (1969) 53.
- 78) R. Hoppe und W. Dähne, Naturwissenschaften 47 (1960) 397.
- 79) D. Breitingen, unveröffentlicht.
- 80) R.S. Halford, J. Chem. Phys. 14 (1946) 8.
- 81) S. Bhagavantam und T. Venkatarayudu, Theory of Groups and its
Application to Physical Problems, Academic Press, New York
(1969) 140.
- 82) P.A.W. Dean und D.F. Evans, J. Chem. Soc. A (1967) 698.
- 83) J.E. Griffiths und D.E. Irish, Inorg. Chem. 8 (1964) 1134.
- 84) P. Labonville, J.R. Ferraro, M.C. Wall und L.J. Basile,
Coord. Chem. Rev. 7 (1972) 257.
- 85) L.M. Toth, A.S. Quist und G.E. Boyd, J. Phys. Chem.
77 (1973) 1384.
- 86) O.L. Keller, Inorg. Chem. 2 (1963) 783.
- 87) R.L. Davidovich, T.F. Levchishina, T.A. Kaidalova und
V.J. Sergienko, J. Less - Common, Met. 27 (1972) 35.

- 88) H.A. Carter, A.M. Qureshi, J.R. Sams und F. Aubke,
Canad. J. Chem. 48 (1970) 2853.
- 89) H. Kriegsmann und G. Kessler, Naturwissenschaften 47
(1960) 393.
- 90) W.P. Griffith und T.D. Wickens, J. Chem. Soc. A (1967) 675.
- 91) K.J. Wilmhurst, J. Chem. Phys. 39 (1963) 2545.
- 92) S. Ahrland, Structure and Bonding 1 (1966) 207.
- 93) S. Ahrland, J. Chatt und N.R. Davies, Quart. Rev.
12 (1958) 265.
- 94) W. Sterzel, Z. anorg. allg. Chem. 374 (1970) 271.
- 95) K. Aurivillius und B. Malmros, Acta Chem. Scand. 15 (1961)
1933.
- 96) E.B. Wilson, J.C. Decius und P.C. Cross, Molecular Vibrations,
McGraw Hill, New York (1955) 340.
- 97) W.P. Griffith, J. Chem. Soc. A (1969) 2270.
- 98) R.G. Brown und S.D. Ross, Spectrochim. Acta 26A (1969) 1149.
- 99) A. Müller, R. Kebabcioglu, M.J.F. Leroy und G. Kaufmann,
Z. Naturforsch. 23b (1968) 740.
- 100) E. Hayek, Z. anorg. allg. Chem. 223 (1935) 382.
- 101) G.H. Stout und L.H. Jensen, X-Ray Structure Determination,
Macmillan Comp., New York (1968).
- 102) E. Hellner, Z. Kristallogr. 108 (1959) 65.
- 103) International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. III,
Kynoch Press, Birmingham (1962).
- 104) G.A. Jeffrey und M. Vlasse, Inorg. Chem. 6 (1967) 396.

- 105) D. Schwarzenbach, Z. Kristallogr. 128 (1969) 97.
- 106) G. Herzberg, Infrared and Raman Spectra,
Van Nostrand Reinhold Comp., New York (1945).
- 107) H. Siebert, Z. anorg. allg. Chem. 275 (1954) 224.
- 108) S.D. Ross, Spectrochim. Acta 18 (1962) 225.
- 109) W. Morell, Doktorarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg,
in Vorbereitung.
- 110) J.H.R. Clarke und L.A. Woodward, Trans. Farad. Soc.
61 (1965) 207.
- 111) A. Weiss und A. Weiss, Z. Naturforsch. 11b (1956) 604.
- 112) H. Jagodzinski, Z. Kristallogr. 112 (1959) 80.
- 113) D. Breitingner, unveröffentlicht.
- 114) S.C. Nyburg und J.T. Szymanski, Chem. Comm. (1968) 669.
- 115) S. Siegel, Acta crystallogr. 5 (1952) 683.
- 116) B. Kojić - Prodić, B. Matković und S. Scavnićar, Acta
crystallogr.B 27 (1971) 635.
- 117) R. Sieber, Zulassungsarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg
(1973).
- 118) D.A. Dows, A. Haim und W.K. Wilmarth, J. Inorg. Nucl. Chem.
21 (1961) 33.
- 119) D.F. Shriver, J. Amer. Chem. Soc. 84 (1962) 4610.
- 120) D.F. Shriver, S.A. Shriver und S.E. Anderson,
Inorg. Chem. 4 (1965) 725.
- 121) Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex III,
Fa. E. Merck AG (Darmstadt) 32.

- 122) K.K. Järvinen, Z. analyt. Chem. 72 (1927) 84, 89.
- 123) Gmelin, Handbuch der anorg. Chemie, 8. Aufl., 11 (1940) 261.
- 124) D. Köszegei und N. Tomori, Z. analyt. Chem. 100 (1934) 257.
- 125) Loc. cit 123) 6 (1931) 407.
- 126) M.J. Buerger, Crystal Structure Analysis,
J. Wiley and Sons, New York (1960).
- 127) C. Feige und H. Hartmann, Z. Naturforsch. 22a (1967) 1286.
- 128) R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures, Vol. 1 (1963) 159,
2nd ed.

ooOoo

LEBENS LAUF

Ich wurde am 17. Juli 1946 als Sohn des Postinspektors Hermann Köhler und seiner Ehefrau Marianne in Bayreuth geboren.

Mit sechs Jahren trat ich in die Volksschule in Bayreuth ein. Vom September 1956 bis Juli 1965 besuchte ich die Oberrealschule in Bayreuth und legte dort das Abitur erfolgreich ab.

Im November 1965 begann ich das Chemiestudium an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg und bestand am 17. November 1970 das Diplom-Hauptexamen. Anschließend führte ich am Institut für Anorganische Chemie I in der Zeit von Dezember 1970 bis Dezember 1973 unter Anleitung von Prof. Dr. D. Breitingер vorliegende Doktorarbeit aus.

Seit 1. Oktober 1971 bin ich als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle tätig.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990